



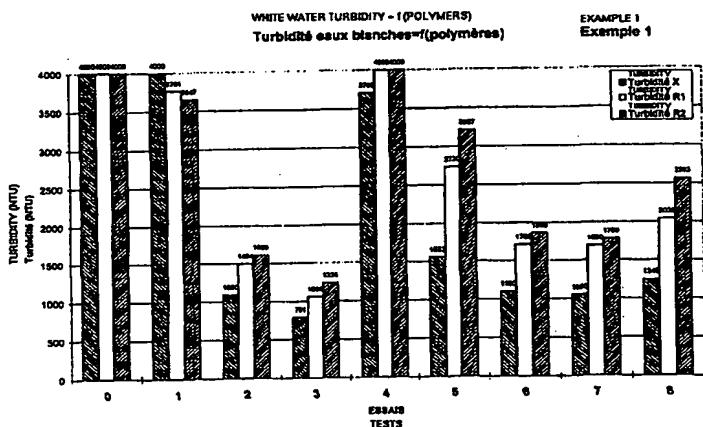
10

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>D21H 23/76, 23/14, 21/10 // 17:37, 17:68</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/63159</b> (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/01278</b>		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 1er juin 1999 (01.06.99)			
(30) Données relatives à la priorité: 98/07144 4 juin 1998 (04.06.98) FR			
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): SNF S.A. [FR/FR]; 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint-Etienne Cedex 01 (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): HUND, René [FR/FR]; 5, allée du Grand Pré, F-42390 Villars (FR). JEHN-RENDU, Christian [FR/FR]; SNF S.A., 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint-Etienne Cedex 01 (FR).		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(74) Mandataire: RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint-Simon, F-42000 Saint-Etienne (FR).			

(54) Title: METHOD FOR MAKING PAPER AND CARDBOARD AND RETENTION AND DEWATERING AGENTS

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER ET CARTON ET AGENTS DE RETENTION ET D'EGOUTTAGE



## (57) Abstract

The invention concerns an improved method for making paper which consists in using as main retention agent a branched polymer prepared in invert emulsion and bentonite as secondary retention agent (dual type system). The two additions are separated by a step for shearing the fibrous suspension (or mass). The invention enables to obtain a highly improved retention and also highly improved dewatering. Moreover, it enables to reduce the bentonite content in the white water.

## (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé amélioré de fabrication du papier, selon lequel on utilise comme agent de rétention principal un polymère ramifié préparé en émulsion inverse et ensuite de la bentonite comme agent secondaire de rétention (système de type dual). Les deux additions sont séparées par une étape de cisaillement de la suspension (ou masse) fibreuse. On obtient une rétention nettement améliorée des fines et également une nette amélioration de l'égouttage. On réduit de plus la teneur en bentonite dans les eaux blanches.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER ET CARTON ET AGENTS DE RETENTION ET D'EGOUTTAGE

La présente invention concerne le secteur technique de la  
5 fabrication du papier et des polymères utilisés dans ce cadre.

L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention, et autres propriétés, améliorées.

Lors de la fabrication du papier, du carton ou analogue, il est bien connu d'introduire dans la pâte des agents de rétention dont la fonction est de retenir un maximum de fines et de charges dans la feuille. Les effets bénéfiques qui découlent de l'utilisation d'un agent de rétention sont essentiellement :

- l'augmentation de la production et la diminution des coûts de fabrication : économie énergétique, marche plus régulière de la machine, 15 rendement plus élevé en fibres, fines, charges et de produits d'ennoblissement anioniques, plus faible acidité dans le circuit liée à une diminution de l'utilisation de sulfate d'alumine et donc amoindrissement des problèmes de corrosion ;

- l'amélioration de la qualité : meilleure formation et meilleur épaisseur ; 20 amélioration du taux d'humidité de la feuille, de l'opacité, du lisse, du pouvoir absorbant et diminution de la porosité du papier.

Depuis longtemps, on a proposé d'ajouter à la pâte de la bentonite, celle-ci pouvant être éventuellement additionnée à d'autres produits minéraux, tels que des sulfates d'aluminium, voire des polymères synthétiques, 25 notamment du polyéthylène-imine (voir par exemple documents DE-A-2 262 906 et US-A-2 368 635).

Dans le document US-A-3 052 595, on a proposé d'associer de la bentonite à un polyacrylamide de caractéristique linéaire essentielle. Ce procédé s'est trouvé en concurrence avec des systèmes plus faciles à mettre 30 en œuvre tout en étant aussi performants. En outre, même avec les

polyacrylamides linéaires actuels, le pouvoir de rétention reste encore insuffisant.

Dans le document EP-A-0 017 353, on a proposé, pour la rétention des pâtes peu chargées (au plus 5 % de charges) d'associer à la bentonite un copolyacrylamide linéaire non ionique à faiblement anionique. Ce procédé ne s'est guère développé, car ces polymères sont relativement peu performants en matière de rétention, notamment de pâtes chargées, sans doute par suite d'une synergie insuffisante entre ces copolymères et la bentonite qui a peu tendance à recoaguler.

Dans le document EP-A-0 235 893, on a proposé de faire appel à des polyacrylamides cationiques de poids moléculaire supérieur à un million, de trente millions et plus, essentiellement linéaires. On obtient de la sorte un effet de rétention certes satisfaisant, mais encore jugé insuffisant dans l'application papetière, car, l'utilisation de bentonite entraînant des difficultés lors du traitement ultérieur des effluents en sortie de machine, les utilisateurs ne sélectionnent ce système qu'en cas d'avantages significatifs.

Dans les notes présentées à l'occasion de cours à Seattle, 11-13 octobre 1989, et publiées sous le titre "Supercoagulation in the control of wet end chemistry by synthetic polymer and activated bentonite", R. Kajaasvirta a décrit le mécanisme de la supercoagulation de la bentonite activée en présence d'un copolyacrylamide cationique, sans en préciser la nature exacte. Ce procédé présente les mêmes inconvénients que précédemment.

Enfin, le EP 0 574 335 a réalisé un perfectionnement important en proposant l'emploi de polymères (notamment polyacrylamides) ramifiés sous la forme d'une poudre.

L'invention pallie les inconvénients rappelés ci-dessus.

Elle vise un procédé perfectionné du type en question, qui consiste à ajouter, à la suspension ou masse fibreuse ou pâte à papier à floculer, comme agent de rétention principal, un agent qui consiste en, ou comprend, un polyacrylamide ramifié qui se caractérise en ce qu'il a été préparé en émulsion inverse ou eau-dans-huile, et de la bentonite comme second agent de rétention (système dit « dual », de type dit également « microparticulaire »).

Par le vocable « se présente en émulsion inverse » ou des vocables analogues, se rapportant au polymère utilisé (cad tel qu'injecté ou introduit dans la pâte à floculer) selon l'invention, l'homme de métier comprendra que l'on désigne l'émulsion inverse eau-dans-huile qui est dissoute dans l'eau avant son injection ou son introduction dans la masse ou pâte à floculer (cette dissolution dans l'eau provoque ce que l'on nomme l'« inversion » de l'émulsion inverse eau-dans-huile initiale; ces procédés sont bien connus de l'homme de métier).

Les additions du polymère et de la bentonite sont séparées par une étape de cisaillement, par exemple au niveau de la pompe de mélange dite « fan pump ». On se référera dans ce domaine à la description du brevet USP 4, 753, 710 ainsi qu'à un très vaste art antérieur traitant du point d'addition de l'agent de rétention par rapport aux étapes de cisaillement existant sur la machine, notamment USP 3,052,595, Unbehend, TAPPI Vol. 59, N° 10, octobre 1976, Luner, 1984 Papermakers Conference ou Tappi, avril 1984, pp 95-99, Sharpe, Merck and Co Inc, Rahway, NJ, USA, autour de 1980, Chapter 5 « polyelectrolyte retention aids », Britt, Tappi Vol. 56, octobre 1973, p 46 ff. et Waech, Tappi, mars 1983, pp 137, ou encore le USP 4,388,150 (Eka Nobel).

On se référera également au brevet USP 4,753,710, pour tout ce qui concerne les généralités concernant la fabrication du papier, les additifs usuels utilisés, et détails analogues.

Il est possible de remplacer la bentonite, comme agent de rétention secondaire, par un kaolin tel que décrit dans la demande de brevet FR 95 13051 du Demandeur, ce kaolin étant préférentiellement prétraité par un polyélectrolyte. L'homme de métier pourra se référer à ce brevet FR 95 13051.

Ce procédé permet d'obtenir une rétention nettement améliorée de fines et de charges et ce sans effet inverse. On améliore également, ce qui est une caractéristique supplémentaire de ce perfectionnement, les propriétés d'égouttage.

Le polyacrylamide ramifié (ou plus généralement le (co)polymère ramifié) est introduit dans la suspension, de manière tout à fait préférée, sous la forme d'émulsion inverse eau-dans-huile , à raison de 0,03 à un pour mille (0,03 à 1 %o, soit 30 à 1000 g/t) en poids de matière active (polymère) par rapport au poids sec de la suspension fibreuse, de préférence de 0,15 à 0,5 pour mille, soit 150 à 500 g/t.

De manière connue de l'homme de métier, l'émulsion inverse de polymère est diluée à l'eau et inversée (solubilisée) par cette dilution avant son introduction, comme décrit plus haut.

Cette sélection de la forme émulsion inverse permet, dans l'application papetière pour la rétention de charges et de fines, d'atteindre un niveau de performances inégalé jusqu'alors. L'utilisation de polymères ramifiés permet de plus de mieux retenir la bentonite sur la feuille, comme décrit dans le brevet EP 574 335 précité et de ce fait de limiter ses effets négatifs sur le traitement ultérieur des effluents de sortie machine. En outre, le choix de ce polyacrylamide ramifié augmente le pouvoir de fixation de la bentonite sur la feuille, par conséquent entraîne une synergie, donc une recoagulation qui réduit la teneur en bentonite dans les eaux blanches.

On comprendra qu'il est essentiel selon l'invention que le polymère soit préparé par une polymérisation en émulsion inverse eau-dans-huile. Par contre, ce polymère peut ensuite être utilisé (cad injecté ou introduit dans la masse ou pâte à floculer) soit sous la forme - de préférence - de cette émulsion inverse après sa dissolution dans de l'eau, soit sous la forme d'une poudre obtenue par séchage (notamment par séchage par pulvérisation ou « spray-drying ») de l'émulsion inverse de la polymérisation, puis redissolution de cette poudre dans de l'eau, par exemple à une concentration de l'ordre de 5 g de polymère actif / litre, la solution ainsi obtenue étant alors injectée dans la pâte sensiblement aux mêmes dosages de polymère.

Avantageusement, en pratique, le (co)polyacrylamide ramifié est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME), le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME), quaternisés ou salifiés par différents acides et agents quaternisants, benzyle chlorure, méthyle

chlorure, alkyl- ou aryle chlorures, diméthylsulfate, le chlorure de dimethyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC), et le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC),

5 De manière connue, ce copolymère est ramifié par un agent de ramification constitué par un composé présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe comprenant des doubles liaisons, des liaisons aldéhydes ou des liaisons époxy. Ces composés sont bien connus et sont décrits par exemple dans le document EP-A-0 374 458 (voir aussi le document  
10 FR-A-2 589 145 du Demandeur).

Comme on le sait, un polymère ramifié, ("branched"), est un polymère qui présente sur la chaîne des branches, des groupements ou des ramifications disposées globalement dans un plan et non pas dans les trois directions, contrairement à un polymère réticulé (« cross-linked »); de tels polymères  
15 ramifiés, à haut poids moléculaire, sont bien connus comme agents floculants. Ces polyacrylamides ramifiés se distinguent des polyacrylamides réticulés par le fait que dans ces derniers, les groupements sont disposés tridimensionnellement pour conduire à des produits pratiquement insolubles et de poids moléculaire infini.

20 On pourra effectuer la ramification de préférence durant (ou éventuellement après) la polymérisation, par exemple par réaction de deux polymères solubles présentant des contre-ions, ou par réaction sur du formaldéhyde ou un composé de métal polyvalent. Souvent, la  
25 ramification s'effectue durant la polymérisation par addition d'un agent ramifiant, et cette solution sera nettement préférée selon l'invention. Ces procédés de polymérisation avec ramification sont bien connus.

Les agents de ramification que l'on peut incorporer comprennent  
30 des agents de ramification ioniques comme les sels de métal polyvalent, le formaldéhyde, le glyoxal, ou encore, et de préférence, des agents de réticulation covalents qui vont copolymériser avec les monomères, de préférence des monomères à insaturation diéthylénique (comme la famille des esters de diacrylates comme les diacrylates de polyéthylène

glycols PEG) ou polyéthylénique, du type que l'on utilise classiquement pour la réticulation des polymères solubles dans l'eau, et notamment le méthylènebisacrylamide (MBA) ou encore un quelconque des autres agents de ramification acryliques connus.

5 Ces agents sont souvent identiques aux agents de réticulation, mais la réticulation peut être évitée, lorsque l'on souhaite obtenir un polymère ramifié et non pas réticulé, par une optimisation des conditions de polymérisation telles que concentration de la polymérisation, type et quantité d'agent de transfert, température, type et quantité d'initiateurs, et  
10 analogues.

En pratique, l'agent de ramification est le méthylène bis acrylamide (MBA), introduit à raison de cinq à deux cents (5 à 200) moles par million de moles de monomères, de préférence 5 à 50.

15 Avantageusement, la quantité de polyacrylamide ramifié introduite dans la suspension à floculer est comprise entre trente et mille grammes de polymère actif / tonne de pâte sèche (30 et 1000 g / t), soit entre 0,03 pour mille et un pour mille, de préférence de 150 à 500 g / t ; on a observé que si la quantité est inférieure à 0,03 % (0,03 pour mille), on n'obtient aucune rétention significative; de même, si cette quantité excède 1 % (1 pour mille),  
20 on n'observe aucune amélioration proportionnelle; toutefois, contrairement aux polyacrylamides cationiques linéaires, tels que décrits dans les documents EP-A-0 017 353 et EP 0 235 893 visés dans le préambule, on n'observe pas d'effet inverse de dispersion par recirculation dans les circuits fermés de l'excès de polymère non retenu sur la feuille. De préférence, la  
25 quantité de polyacrylamide ramifié introduite est comprise entre 0,15 et 0,5 pour mille (0,15 et 0,5%) de la quantité de la pâte sèche, soit entre 150 g/t et 500 g/t.

30 Comme déjà dit, il importe que le polymère ramifié soit préparé sous forme d'émulsion inverse (eau-dans-huile) pour réaliser le perfectionnement de l'invention. De telles émulsions et leur procédé de préparation sont bien connues de l'homme de métier.

Cette approche était condamnée dans le brevet EP 0 574 335 précité, où l'on indiquait que si l'on fait appel à un polymère ramifié en émulsion, la

présence indispensable dans ces émulsions d'agents tensio-actifs favorise la formation de mousse lors de la fabrication du papier et l'apparition de disparités des propriétés physiques du papier fini (modification de l'absorbance aux endroits où une partie de la phase huile de émulsion est 5 retenue sur la feuille).

Il n'était donc pas évident de considérer *a fortiori* les émulsions inverses eau dans huile dont la teneur en huile est évidemment élevée.

L'invention était d'autant plus difficile à réaliser qu'il est important de rester dans le domaine des polymères ramifiés et de ne pas passer dans le 10 domaine des polymères réticulés. Or, on sait que techniquement, surtout à l'échelle de production industrielle, la frontière entre les deux zones est très facilement franchie, de manière d'ailleurs irréversible. Comme la zone de ramification est très étroite, on mesure la difficulté de mise au point de l'invention, et c'est le mérite du Demandeur que de s'être attaqué à l'emploi de 15 cette technologie dans le domaine de la fabrication du papier, qui pose des problèmes particuliers et présente des exigences de qualité très sévères.

Le risque d'échec était d'autant plus important, ce qui explique peut être le fait que cette technologie n'a pas été employée, que les émulsions réticulées ne sont pas connues pour procurer un avantage particulier dans le 20 papier.

Par rapport aux polymères linéaires, les polymères ramifiés en poudre du EP précité 0 574 335 avaient déjà apporté un progrès important en ce qui concerne les propriétés et le process de fabrication du papier. L'amélioration était de l'ordre de 20 à 40 % selon les propriétés.

25 Avec les présentes émulsions ramifiées, on atteint une amélioration de l'ordre de 50 à 60 %, ce qui n'était pas prévisible puisque l'on savait, d'autre part, que les produits réticulés ne fonctionnaient pas.

Selon l'invention, on utilisera de manière préférée, mais non limitative, 30 un polymère « moyennement ramifié », par exemple à 10 ppm de ramifiant par rapport à la matière active.

Comme déjà indiqué plus haut, on pourra utiliser le polymère soit sous la forme de son émulsion inverse de synthèse, dissoute ou « inversée » dans l'eau, soit sous la forme de la solution dans l'eau de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion de synthèse, notamment par séchage par pulvérisation. Le séchage par pulvérisation est un procédé également connu de l'homme de métier. On se référera aux essais ci-dessous pour vérifier que les résultats sont comparables.

La bentonite, dénommée également "argile smectique gonflante", de la famille des montmorillonites, est bien connue et il n'y a pas lieu de la décrire ici en détail ; ces composés, formés de microcristallites, comportent en surface des sites présentant une forte capacité d'échange cationique susceptible de retenir l'eau (voir par exemple document US-A-4 305 781, qui correspond au document EP-A-0 017 353, mentionné ci-dessus, et le brevet FR-A-2 283 102).

On utilise de préférence une bentonite semi-sodique, que l'on introduit juste en amont de la caisse de tête, à raison de 0,1 à 0,5 pour cent (0,1 à 0,5%) (0,1 à 0,5 pour cent) du poids sec de la suspension fibreuse.

Comme charge (« filler »), on pourra utiliser les kaolins, le « GCC » ou CaCO<sub>3</sub> broyé, le CaCO<sub>3</sub> précipité ou « PCC », et analogues.

L'injection ou introduction du polymère ramifié en émulsion inverse selon l'invention est effectuée avant une étape de cisaillement dans la pâte à papier (ou masse fibreuse à flocculer) plus ou moins diluée selon la pratique de l'homme du métier, et généralement dans la pâte à papier diluée ou « thin stock », cad une pâte diluée à environ 0,7 - 1,5% de matières solides telles que fibres de cellulose, charges éventuelles, et les divers additifs usuels de la fabrication du papier.

Selon une variante de l'invention, à introduction fractionnée, on introduira une partie du polymère ramifié en émulsion, selon l'invention, au niveau de l'étape de préparation de la pâte épaisse ou « thick stock » à env. 5 % ou plus de matières solides, ou même au niveau de la préparation de la pâte épaisse avant une étape de cisaillement.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

5

### EXAMPLE 1

#### Fabrication d'un polymère ramifié sous forme d'émulsion inverse eau-dans-huile

10

Dans un réacteur A, on mélange à température ambiante les constituants de la phase organique de l'émulsion à synthétiser.

a) - Phase organique

15      – 252 g d'Exxsol D100  
        – 18 g de Span 80  
        – 4 g d'Hypermer 2296

b) - Dans un bêcher B, on prépare la phase aqueuse de l'émulsion à réaliser en mélangeant :

20      – 385 g d'acrylamide à 50 %  
        – 73 g de chlorure d'acrylate éthyl triméthyl ammonium 80 %  
        – 268 g d'eau  
        – 0,5 g de méthylène bis acrylamide à 0,25 %  
25      – 0,75 ml du bromate de sodium à 50 g l<sup>-1</sup>  
        – 20 ppm d'hypophosphite de sodium par rapport à la matière active  
        – 0,29 ml de Versenex à 200 g l<sup>-1</sup>

On mélange le contenu de B dans A sans agitation. Après le mélange des phases, on cisaille l'émulsion au mixer (mélangeur) pendant 1 minute afin de créer l'émulsion inverse. L'émulsion est alors dégazée par un bullage d'azote puis après 20 minutes, l'addition progressive du métabisulfite entraîne l'initiation puis la polymérisation.

La réaction terminée, on effectue un « burn out » (traitement au métabisulfite) afin de diminuer la teneur en monomère libre.  
35      L'émulsion est alors incorporée avec son tensio-actif inverse afin de libérer par la suite le polymère en phase aqueuse. Il sera nécessaire

10

d'introduire de 2 à 2,4 % d'alcool éthoxylé. La viscosité Brookfield standard dudit polymère sera de 4,36 cps (viscosité prise à 0,1 % dans une solution 1 M NaCl à 25°C à soixante tours par minute)

5 Selon une variation de la teneur en MBA de 5 à 20 ppm, les résultats en viscosité UL sont les suivants :

Tableau de l' Exemple 1 :

Essai	MBA ppm	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ppm (*)	UL Viscosité	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Etat
R 52	5	20	4,56	12,8	0	Ramifié
R 102	10	20	3,74	28,9	0	Ramifié
SD 102	10	20	3,70	26	0	Ramifié
X 104	10	40	2,31	45	50	Réticulé
X 204	20	40	2,61	54,8	50	Réticulé
EM 140 CT	0	15	4,5	0	< 0	Linéaire
EM 140 L	0	30	3,82	0	0	Linéaire
EM 140 LH	0	40	3,16	0	< 0	Linéaire
EM 140 BD	5	0	1,85	80	100	Réticulé
FO 4198	5	20	3,2	5	< 0	Ramifié

FO 4198 : poudre ramifiée contenant 20 ppm d'agent de transfert et 5 ppm d'agent ramifiant.

10 (\*) : hypophosphite de sodium, agent de transfert.  
 (1) : regain ionique en %.  
 (2) : regain de viscosité intrinsèque en %.  
 EM140CT : émulsion standard de très haut poids moléculaire ne contenant aucun agent ramifiant.

11

EM140L : émulsion standard de haut poids moléculaire ne contenant aucun agent ramifiant.

EM140LH : émulsion de poids moléculaire moyen ne contenant aucun agent ramifiant.

5 EM140BD : émulsion réticulée ne contenant aucun agent de transfert et 5 ppm d'agent réticulant.

SD 102 : émulsion R 102 séchée par pulvérisation, et poudre obtenue dissoute dans l'eau à 5 g de polymère actif / litre.

10 On note que les produits linéaires ne développent pas de regain ionique RI et voient leur viscosité intrinsèque IV diminuer sous l'effet d'un fort cisaillement (deux des valeurs de IV sont négatives); les produits ramifiés en émulsion développent du regain ionique RI, mais pas de IV (valeurs  $<= 0$ ); les produits réticulés développent un fort regain ionique et un très fort regain de IV.

15

Définitions des regains ioniques et regains de viscosité intrinsèque:

$$\text{Regain ionique RI} = (X-Y) / Y \times 100$$

20 avec X : ionicité après cisaillement en meq/g.  
Y : ionicité avant cisaillement en meq/g.

$$\text{Regain de viscosité intrinsèque R IV} = (V_1 - V_2) / V_2 \times 100$$

25 avec V1 : viscosité intrinsèque après cisaillement en dl/g  
V2 : viscosité intrinsèque avant cisaillement en dl/g

30 Une partie des émulsions citées ci-dessus feront l'objet d'une étude d'efficacité en rétention égouttage sur une « formette automatique de rétention » du Centre Technique du Papier.

Procédure de test des émulsions

Pâte utilisée :

35 mélange de 70 % de kraft de feuillus blanchis	KF
10 % de kraft de résineux blanchis	KR

12

20 % de pâte mécanique

PM

20 % de carbonate de calcium naturel.

Collage en milieu neutre avec 2 % d'une émulsion d'alkyle cétène dimère.

5 La pâte utilisée est diluée à une consistance de 1,5 %. On prélève 2,24 g sec de pâte, soit 149 g de pâte à 150% puis l'on dilue à 0,4 % avec des eaux claires.

10 Le volume de 560 ml est introduit dans le cylindre en plexiglas de la formette automatisée et l'on démarre la séquence.

– t = 0 s, démarrage agitation à 1500 rpm.

– t = 10 s, addition du polymère.

– t = 60 s, réduction automatique à 1000 rpm et addition si nécessaire de la bentonite.

15 – t = 75 s, arrêt de l'agitation, formation de la feuille avec le vide sous toile puis récupération des eaux blanches.

On effectue alors les opérations suivantes :

– mesure de la turbidité des eaux sans toile.

– dilution d'un bêcher de pâte épaisse pour une nouvelle feuille avec les eaux sous toiles recueillies.

– séchage de la feuille dite 1ère passe.

– démarrage d'une nouvelle séquence afin de réaliser la feuille dite 2nde passe.

25 Après 3 passes, l'on change de produits à tester.

Les analyses suivantes sont alors réalisées :

– mesure des matières en suspension des eaux sous toile (Norme TAPPI : T 656 cm / 83 )

30 – mesure des cendres des feuilles, (Norme TAPPI : T 211 om - 93 )

– mesure de la turbidité 30' après que les fibres soient déposées afin de connaître l'état du milieu ionique.

– mesure du degré d'égouttabilité de la pâte avec un Canadian Standard Freeness (CSF; Norme TAPPI T 227 om - 94).

Notes pour les Tableaux ( I ) et ( II ) ci-après:

X = mesure dite à la première passe.

R1 = mesure dite à la seconde passe (1er recyclage)

5 R2 = mesure dite à la troisième passe (2ème recyclage)

Cendres% = % en poids de cendres retenues (= rétention de charges) sur la feuille / poids de la feuille.

10 Commentaires des résultats: cf. Tableaux ( I ) et ( II ) ci-après relatifs à l'exemple 1

et Fig. 1 à 10 qui représentent les histogrammes correspondants

15 Les polymères réticulés ne présentent pas d'intérêt quant à la flocculation et la rétention des fines et des charges malgré le fort taux de cisaillement appliqué en cours de process sur la masse fibreuse (et non pas appliqué sur le polymère lui-même), ici 1500 tr/min., qui est caractéristique de ce type de système de rétention microparticulaire. Ils 20 montrent une faible capture des charges et matières colloïdales car aucune réduction de turbidité n'est observée.

La combinaison avec la bentonite n'améliore pas de manière significative l'efficacité en rétention et améliore seulement légèrement 25 l'efficacité en égouttage.

Pour le polymère linéaire, son comportement suit la tendance, amélioration des rétentions de charges et de fines.

30 La combinaison selon l'invention d'un polymère ramifié en émulsion inverse et de bentonite apporte un gain net en rétention de charge et en rétention totale, et se révèle être supérieure au système connu polymère linéaire / bentonite.

Le pouvoir de coagulation est supérieur pour un polymère ramifié en émulsion, ce qui se traduit par une excellente réduction de la turbidité à 30' (30 min.).

5 L'essai R 52 et l'essai R 102 montrent que l'invention permet d'obtenir des produits ramifiés présentant des viscosités UL plus élevées que celles accessibles par une polymérisation en gel telle que décrite dans le brevet EP 0 574 335. Toute tentative pour atteindre de telles valeurs très avantageuses de viscosité UL par une voie de  
10 polymérisation en gel avec séchage en poudre conduirait à un produit totalement insoluble et donc totalement inutilisable dans l'industrie.

15 L'essai SD 102 montre que le polymère utilisé sous la forme d'une solution dans l'eau de la poudre obtenue par séchage de l'éмуision inverse de la synthèse du polymère se comporte comme le polymère utilisé sous la forme de la solution dans l'eau de ladite émuision inverse de synthèse. Notamment, on n'observe pas de dégradation du polymère durant l'étape de séchage par pulvérisation.

20 L'essai R 52 peut être utilement comparé à l'essai FO 4198 (poudre) car les polymères présentent la même chimie, donc la même cationicité, et le même % de MBA, tandis que le R 52 de l'invention est très supérieur à la poudre en termes d'égouttage et de rétention (96,3 à rapprocher de 87,6); on comparera également la turbidité NTU après 30  
25 min. , de 32 par rapport à 75 unités NTU.

De telles valeurs de viscosité UL conduisent notamment à un égouttage très amélioré.

30 L'invention concerne donc également un nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, qui consiste en un (co)polymère acrylique tel que décrit ci-dessus, ramifié, en émuision inverse, et qui est caractérisé en ce que sa viscosité UL est > 3, ou > 3,5 ou > 4. Ledit agent peut être utilisé soit en émuision inversée à l'eau, soit en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émuision, comme décrit ci-dessus.

EXAMPLE 2Fabrication d'un polymère ramifié à base d'acrylamido propyl tri-méthyl ammonium chlorure (APTAC) sous forme d'émulsion inverse eau-dans-huile :

Dans un réacteur A, on mélange à température ambiante les constituants de la phase organique de l'émulsion à synthétiser.

a) - Phase organique :

- 252 g d'exxsol D100
- 18 g de Span 80
- 4 g d'Hypermer 2296.

b) - Dans un bécher B, on prépare la phase de l'émulsion à réaliser en mélangeant

- 378 g d'acrylamide à 50 %
- 102,2 g de chlorure d'acrylamido-propyl triméthyl ammonium (60 %)
- 245,7 g d'eau
- 0,5 g de méthylène bis acrylamide à 0,25 %
- 0,75 ml de bromate de sodium à 50 g/l
- 20 ppm d'hypophosphite de sodium par rapport à la matière active
- 0,29 ml de Versenex à 200 g/l

On mélange le contenu de B dans A sous agitation. Après le mélange des phases, on cisaille l'émulsion au mixer pendant 1 minute afin de créer l'émulsion inverse. L'émulsion est alors dégazée par un bullage d'azote puis après 20 minutes, l'addition progressive du métabisulfite entraîne l'initiation puis la polymérisation.

La réaction terminée, on effectue un « burn out » afin de diminuer la teneur en monomère libre.

L'émulsion est alors incorporée avec son tensio-actif inverseur afin de libérer par la suite le polymère en phase aqueuse.

Tableau de l'exemple 2 :

Essai	MBA ppm	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ppm (*)	UL Viscosité	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Etat
M 52	5	20	4,20	14,2	0	Ramifié
M 102	10	20	3,34	21,3	0	Ramifié
XM 104	10	40	2,11	37	50	Réticulé
XM 204	20	40	1,94	58	55	Réticulé
EK 190	0	15	4,35	0	0	Linéaire
EK 190 BD	5	0	1,85	78	60	Réticulé

EK 190 : émulsion standard de co-polymère acrylamide et chlorure d'acrylamido-propyl triméthyl ammonium, linéaire.

#### Procédure de test des émulsions

(identique à celle de l'exemple 1)

5

Commentaires des résultats: cf. Tableau ( III ) ci-après relatif à l'exemple 2 - et les Fig. 11 à 20 qui représentent les histogrammes correspondants

10

Les résultats appellent les mêmes commentaires que ceux de l'exemple 1 et confirment le grand intérêt de la présente invention.

15

L'invention concerne également les nouveaux agents de rétention décrits ci-dessus, caractérisés en ce qu'ils consistent en, ou comprennent, au moins un (co)polymère du type décrit, ramifié, préparé en émulsion inverse, destiné à coopérer avec un agent secondaire de rétention après une étape intermédiaire de cisaillement de la pâte à papier, ainsi que les procédés de fabrication de feuilles de papier, carton ou analogue, utilisant les agents selon

17

l'invention ou le procédé selon l'invention, et les feuilles de papier, carton et analogues ainsi obtenues.

Ledit agent peut être utilisé soit en émulsion inversée à l'eau, soit en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion, comme décrit ci-dessus.

**Tableau ( 1 ) : tableau comparatif des résultats de l'exemple 1 (polymère seul)**

N°	Essai	% Bentonite	% Turbidité X	Turbidité R1	Turbidité R2	% Rét. X	% Rét. R2	% cendres	Turbidité 30' X	Turbidité 30' R2	CSF (ml)
0	Blanc	0	0	>4000	>4000	71,2	62,2	10,9	19,8	3558	3714
1	EM 140BD	0,05	CPB1	0	>4000	3647	79,0	70,1	41,1	53,7	1383
2	EM 140CT	0,05	CPB1	0	1090	1494	1609	85,4	84,6	67,1	84,2
3	R 52	0,05	CPB1	0	791	1059	1236	88,2	90,3	73,6	91,3
4	X 204	0,05	CPB1	0	3700	>4000	72,5	64,0	49,1	51,0	1482
5	FO 4198	0,05	CPB1	0	1553	2730	3204	86,1	83,8	74	82,8
6	R 102	0,05	CPB1	0	1100	1705	1860	86,3	88,25	70,3	90,09
7	SD 102	0,05	CPB1	0	1050	1690	1780	93,4	92,35	71,5	91,2
8	EM 140 L	0,05	CPB1	0	1245	2035	2563	83,3	87,8	66,1	80,2

(en italique: polymère ramifié) ( la FO 4198 est de plus une poudre, obtenue par une polymérisation en gel)

**Tableau ( II ) : tableau comparatif des résultats de l'exemple 1 (polymère avec bentonite)**

N°	Essai	% Bentonite	% Turbidité	Turbidité	R1	R2	% Rét.	% cendres	% cendres	R2	30'	X	Turbidité	Turbidité	CSF (ml)
0	Blanc	0	0	>4000	>4000	71,2	62,2	10,9	19,8	3558	3714	365			
9	EM 140BD	0,05	CPB1	0,2	>4000	>4000	80,0	72,6	50,7	52,7	846	>4000	395		
10	EM 140CT	0,05	CPB1	0,2	362	523	834	90,6	91,3	80,5	86,9	38	45	435	
11	R 52	0,05	CPB1	0,2	147	250	285	96,7	95,1	94,1	96,3	16	32	440	
12	X 204	0,05	CPB1	0,2	3000	3350	>4000	81,0	73,0	53,2	54,1	750	>4000	3900	
13	FO 4198	0,05	CPB1	0,2	188	1135	2103	95,1	92,0	93,2	83,6	25	75	422	
14	R 102	0,05	CPB1	0,2	300	500	780	94	93,2	92,1	93,3	25	40	430	
15	SD 102	0,05	CPB1	0,2	385	480	760	94,1	93,3	92,3	93,8	27	41	427	
16	EM 140L	0,05	CPB1	0,2	899	1025	1400	86,1	90	78,0	85	48	54	420	

(en italique: polymère ramifié) ( la FO 4198 est de plus une poudre, obtenue par une polymérisation en gel)

### Tableau ( III ) : tableau comparatif des résultats de l'exemple 2

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogues, présentant des caractéristiques améliorées de rétention et d'égouttage, du type selon lequel on utilise un système dual de polymère acrylique et de bentonite ou un kaolin éventuellement traité comme agents primaire et secondaire, respectivement, de rétention, dont les introductions sont séparées par une étape de cisaillement de la suspension ou masse fibreuse ou pâte à papier, caractérisé en ce que ledit polymère est un (co)polymère acrylique ramifié et préparé sous la forme d'une émulsion inverse eau-dans-huile, utilisé soit en émulsion inversée à l'eau, soit en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le (co)polymère acrylique ramifié préparé en émulsion inverse est introduit dans la pâte à papier à une concentration de 0,03 à un pour mille (0,03 à 1 %o) en poids, soit de 30 à 1000 g/t, du poids sec de la suspension fibreuse de pâte à papier, de préférence 0,15 à 0,5 pour mille (0,15 à 0,5 %o) soit de 150 à 500 g/t.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le (co)polymère acrylique ramifié préparé en émulsion inverse est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME), le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME), quaternisés ou salifiés par différents acides et agents quaternisants, benzyle chlorure, méthyle chlorure, alkyl- ou aryle chlorures, diméthylsulfate, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC), et le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le (co)polymère acrylique ramifié en émulsion inverse est ramifié par un agent de ramification constitué par un compose polyfonctionnel

présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe comprenant les doubles liaisons, les liaisons aldéhydes ou les liaisons époxy.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le (co)polymère acrylique ramifié en émulsion inverse est ramifié 5 par un agent de ramifications constitué par le méthylènebisacrylamide (MBA).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le MBA est introduit à une concentration de 5 à 200 moles par million de moles de monomères.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la bentonite 10 est une bentonite semi-sodique, utilisée à raison de 0,1 à 0,5 pour cent (0,1 à 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse.

8. Procédé selon la revendication 5, 6 ou 7, caractérisé en ce que la pâte utilisée, contenant la charge est diluée, puis on ajoute le polymère comme agent de rétention principal, on effectue une étape de cisaillement comme par exemple dans la pompe de mélange ou « fan pump » puis on ajoute la bentonite comme agent de rétention secondaire.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de polyacrylamide ramifié (ou plus généralement de (co)polymère acrylique ramifié) introduit soit en émulsion inverse eau-dans-huile inversée à l'eau, soit 20 en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion, est comprise entre 0,03 et 1 %, soit entre trente et mille grammes/tonne (30 et 1000 g/t) de pâte sèche

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 , caractérisé en ce que la quantité de polyacrylamide ramifié (ou plus généralement de (co)polymère acrylique ramifié) introduit soit en émulsion inverse eau-dans-huile inversée à l'eau, soit en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion, est comprise entre 0,15 et 0,5 % (soit entre 150 et 500 g/t)

11. Procédé selon la revendication 8 , 9 ou 10 , caractérisé en ce que la bentonite est remplacée par du kaolin, éventuellement prétraité par un 30 polyelectrolyte, comme agent de rétention secondaire.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'injection ou introduction du polymère ramifié préparé en émulsion inverse est effectuée (soit en émulsion inversée à l'eau, soit en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion) avant une étape de cisaillement dans la pâte à papier (ou masse fibreuse à flocculer) plus ou moins diluée selon la pratique de l'homme du métier, et généralement dans la pâte à papier diluée ou « thin stock », cad une pâte diluée à environ 0,7 - 1,5% de matières solides telles que fibres de cellulose, charges éventuelles, et les divers additifs usuels de la fabrication du papier.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que on introduit une partie du polymère ramifié en émulsion au niveau de l'étape de préparation de la pâte épaisse ou « thick stock » à env. 5 % ou plus de matières solides, ou même au niveau de la préparation de la pâte épaisse avant une étape de cisaillement .

14. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, caractérisé en ce qu'il comprend un polyacrylamide ramifié (ou plus généralement un (co)polymère acrylique ramifié) en émulsion inverse (ou eau-dans-huile) (soit en émulsion inverse dissoute ou « inversée » à l'eau, soit en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion inverse, notamment par séchage par pulvérisation).

15. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent de ramification est un agent de ramification constitué par un composé polyfonctionnel présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe comprenant les doubles liaisons, les liaisons aldéhydes ou les liaisons epoxy, notamment le méthylène bis acrylamide (MBA).

16. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'agent

de ramification est introduit à raison de cinq à deux cents (5 à 200) moles par million de moles de monomères, de préférence 5 à 50.

17. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier,  
5 carton ou analogue, selon la revendication 14, 15 ou 16, caractérisé en ce que  
le polyacrylamide ramifié est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un  
monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe  
comprenant l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME), le methacrylate de  
dimethylaminoethyl (MADAME), quaternisés ou salifiés par différents acides  
10 et agents quaternisants, benzyle chlorure, méthyle chlorure, alkyl- ou aryle  
chlorures, diméthylsulfate, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium  
(DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC), et le  
chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).

18. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier,  
15 carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 14 à 17,  
caractérisé en ce que sa viscosité UL est > 3.

19. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier,  
carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 14 à 18,  
caractérisé en ce que sa viscosité UL est > 3,5.

20. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier,  
carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 14 à 19,  
caractérisé en ce que sa viscosité UL est > 4.

21. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier,  
carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 14 à 20,  
25 caractérisé en ce qu'il est « moyennement ramifié », par exemple à 10 ppm  
de ramifiant par rapport à la matière active.

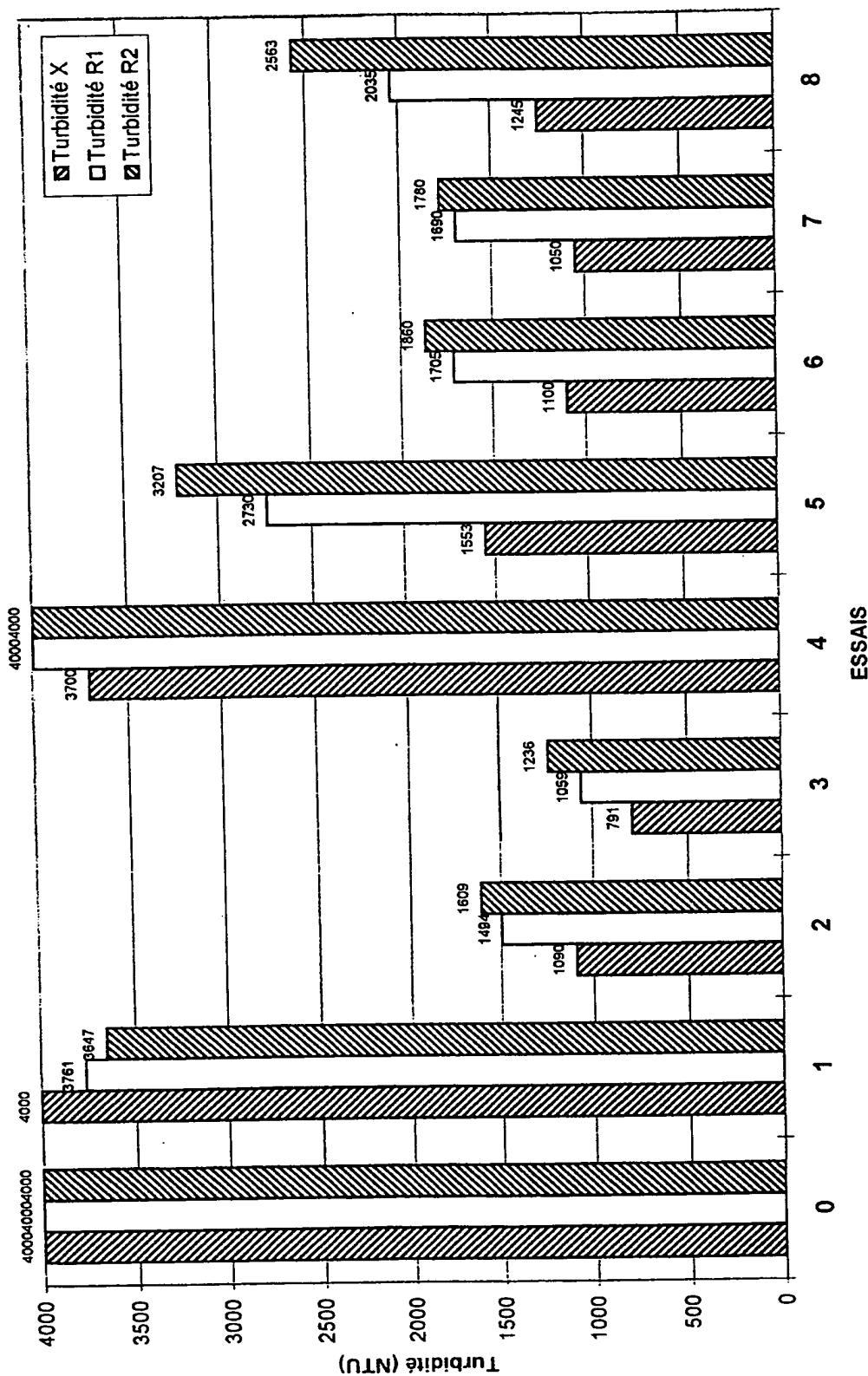
22. Feuille de papier, carton ou analogue, caractérisée en ce qu'elle est  
obtenue avec utilisation d'un agent de rétention selon l'une quelconque des  
revendications 14 à 21.

23. Feuille de papier, carton ou analogue, caractérisée en ce qu'elle est obtenue avec utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

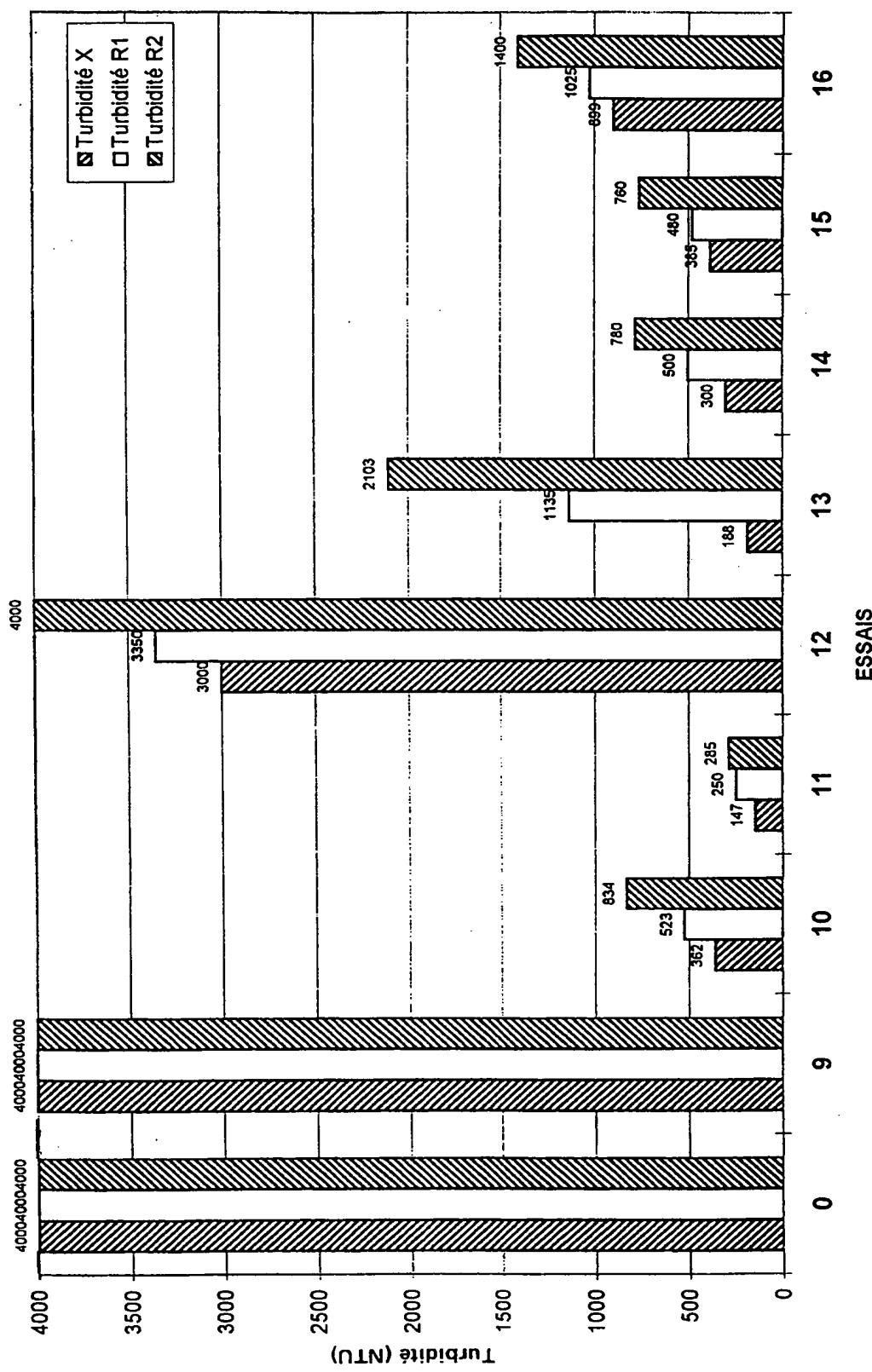
**Figure 1**

Turbidité eaux blanches=f(polymères)

## Example 1



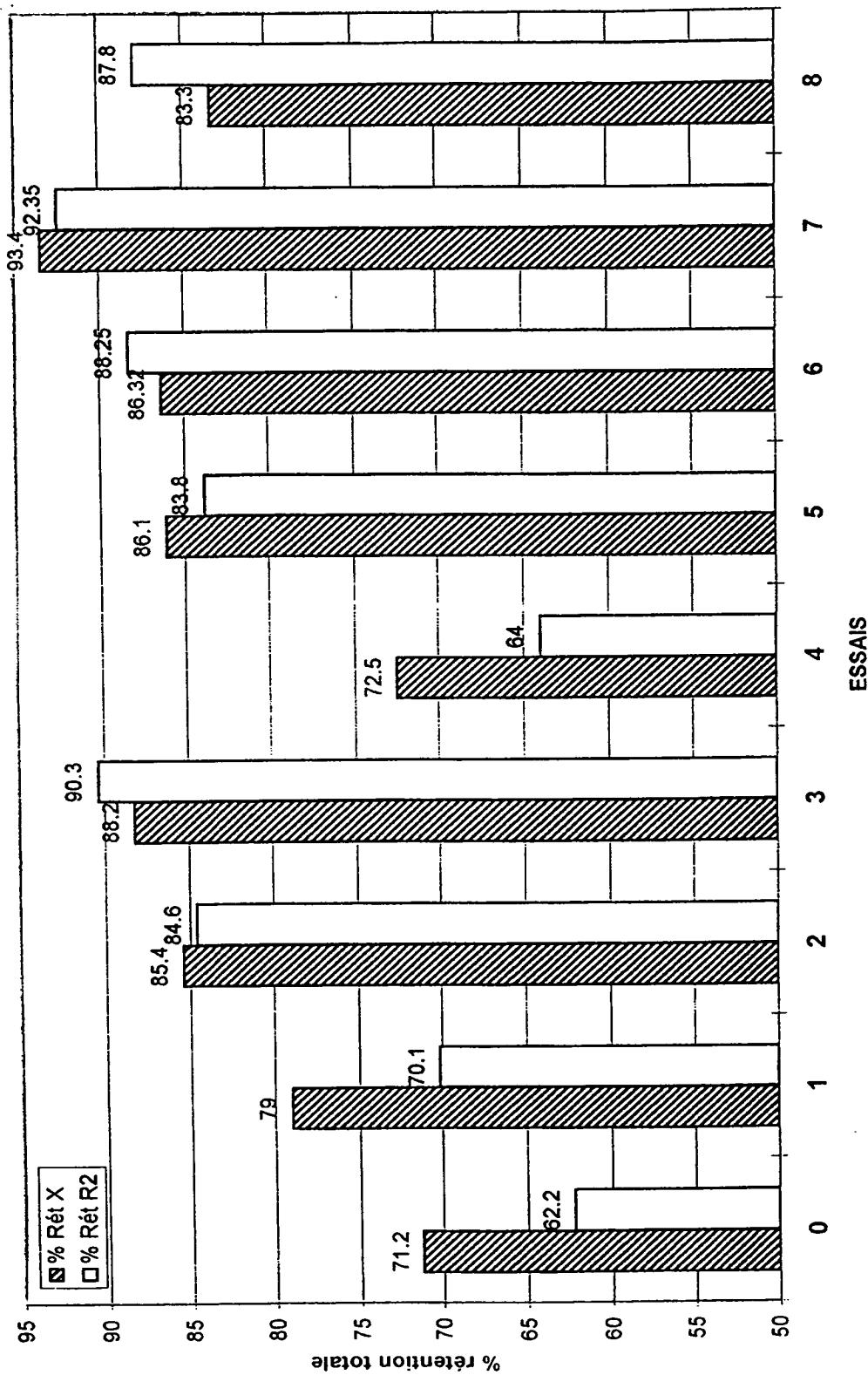
**Figure 2 Turbidité des eaux blanches=f(polymères + bentonite) Exemple 1**



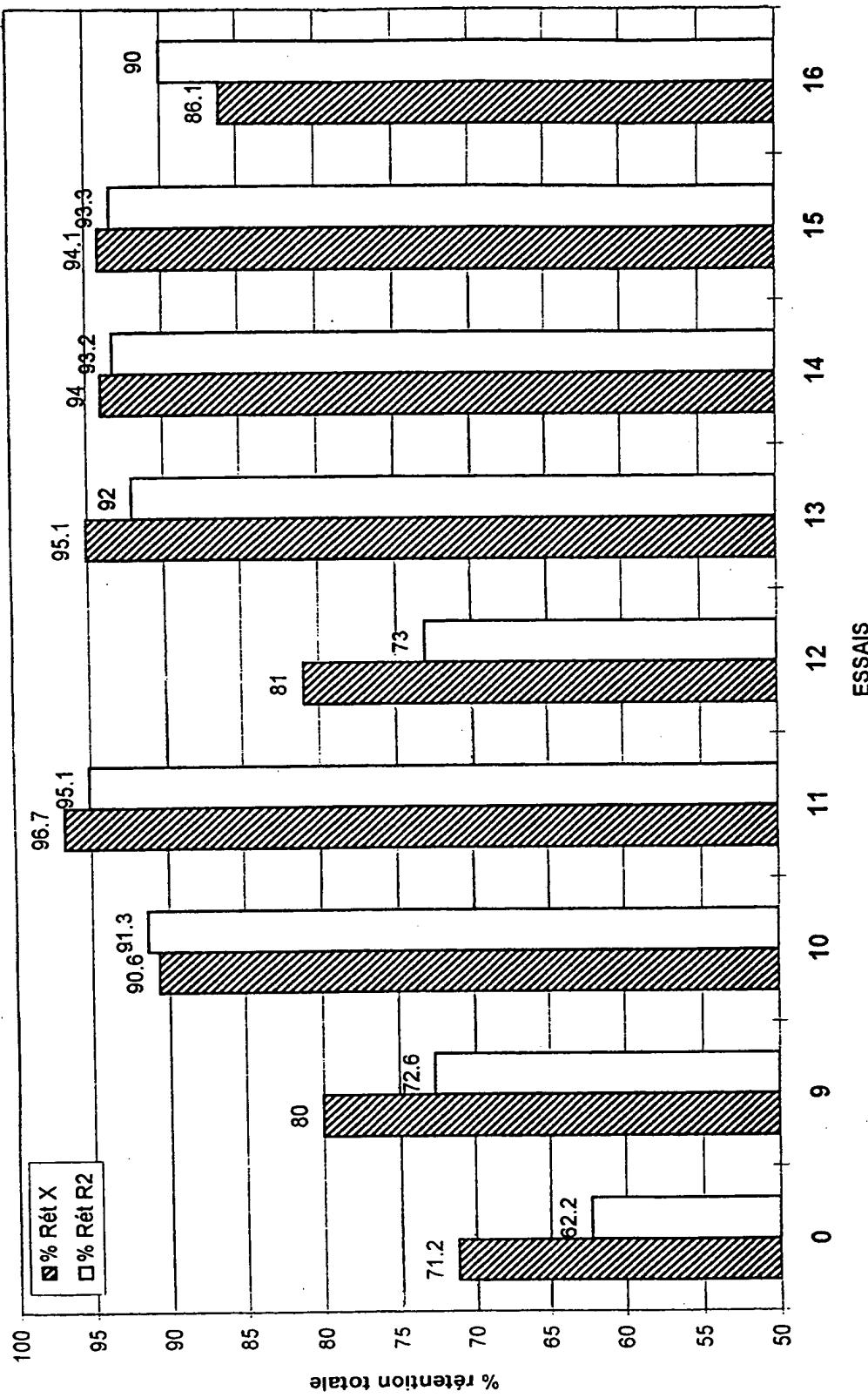
Exemple 1

Rétention totale=f(polymères)

Figure 3

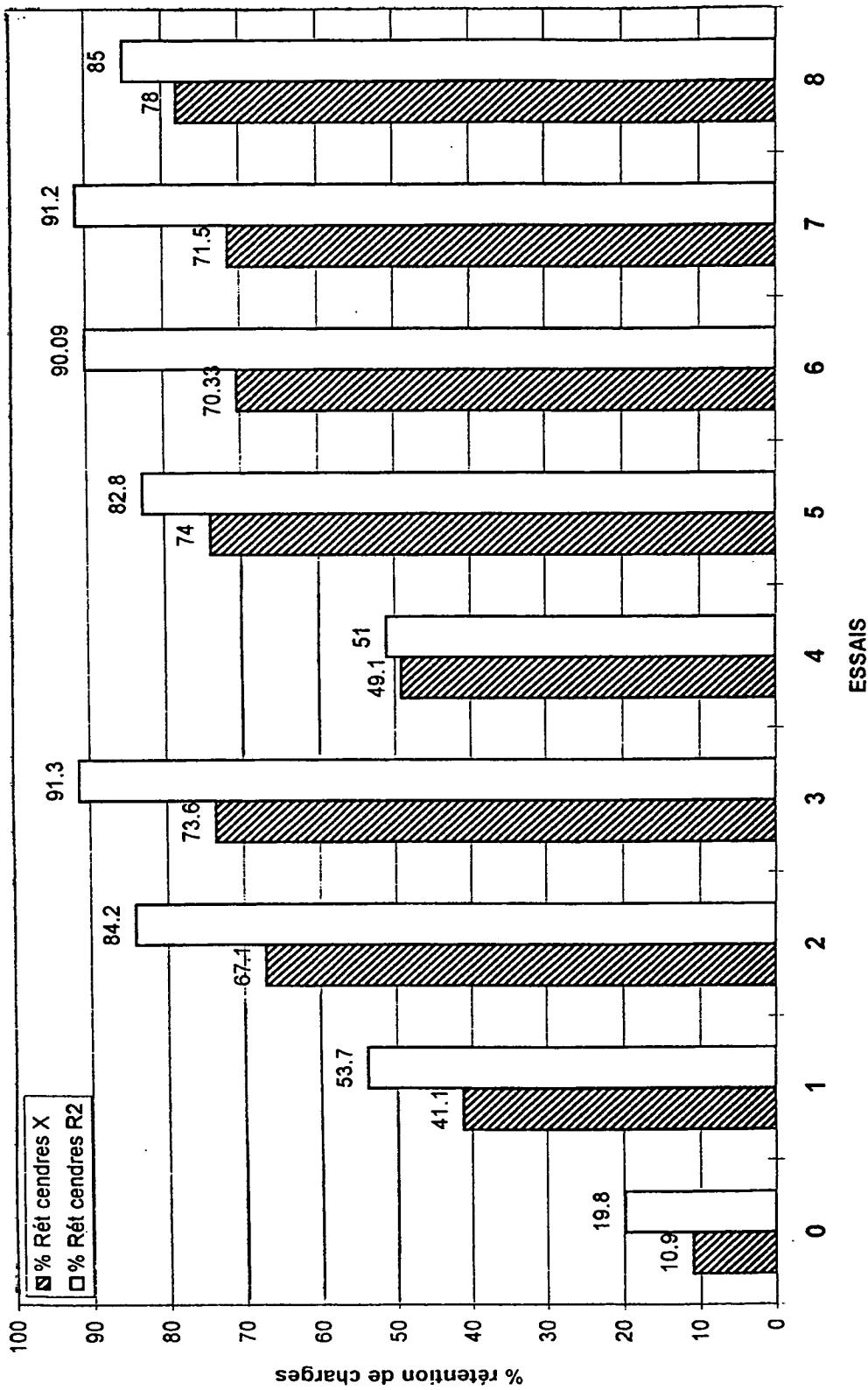


**Figure 4 Rétention totale=f(polymères + bentonite)**



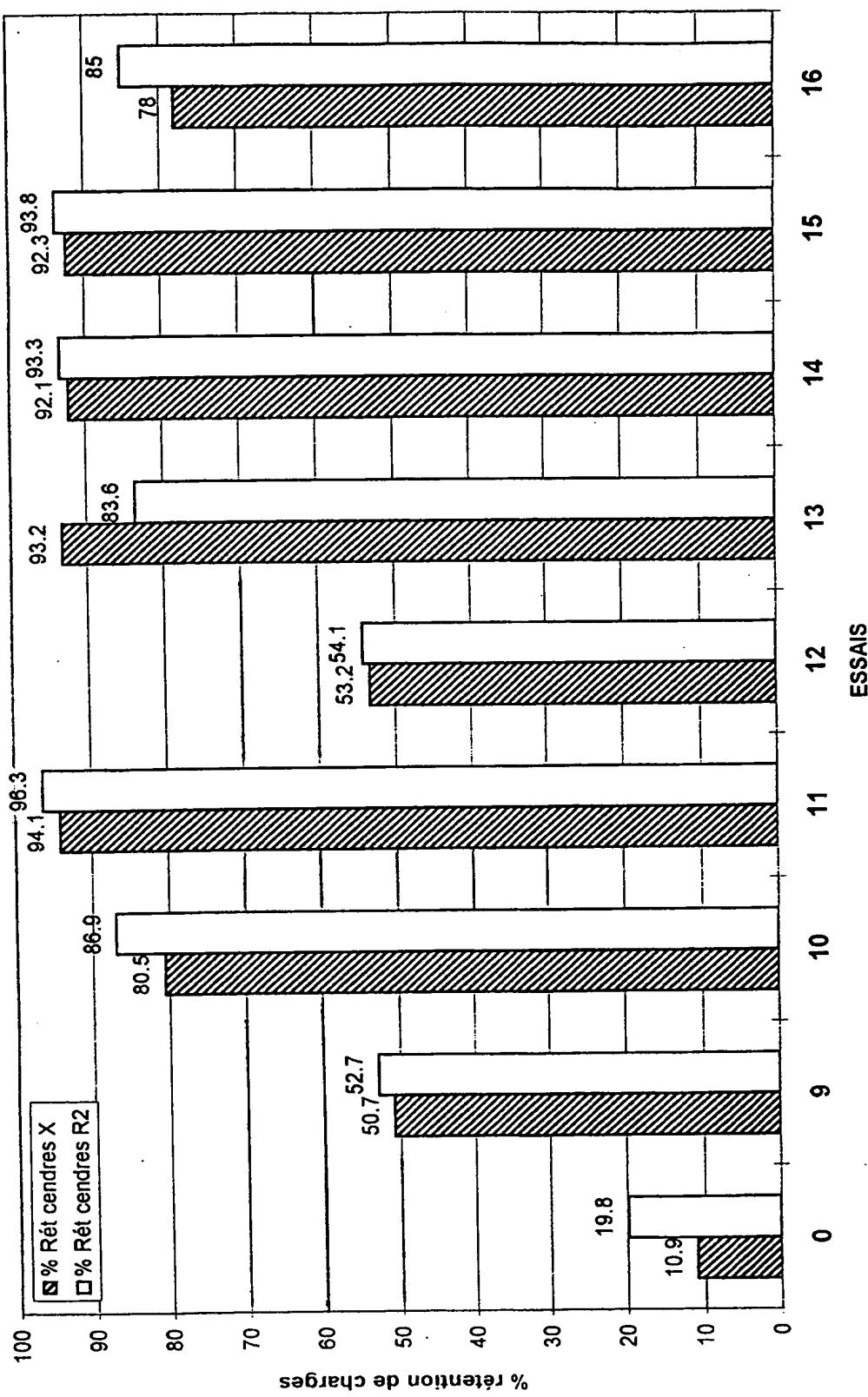
**Figure 5 Rétention de charges=f(polymères)**

**Exemple 1**



**Figure 6 Rétention de charges=f(polymères + bentonite)**

**Exemple 1**



**Figure 7** Turbidité eaux blanches 30'=f(polymères) Exemple 1

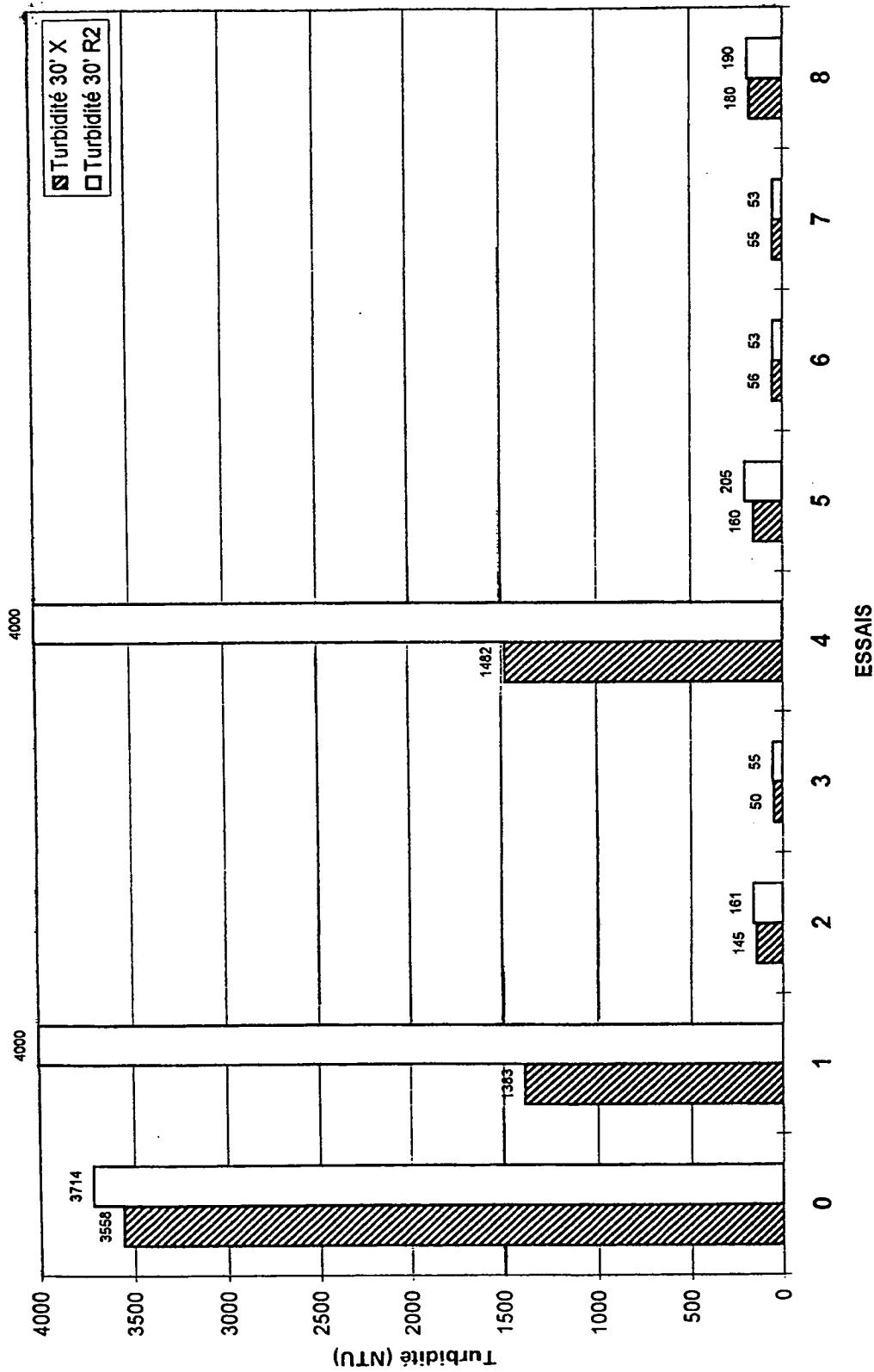
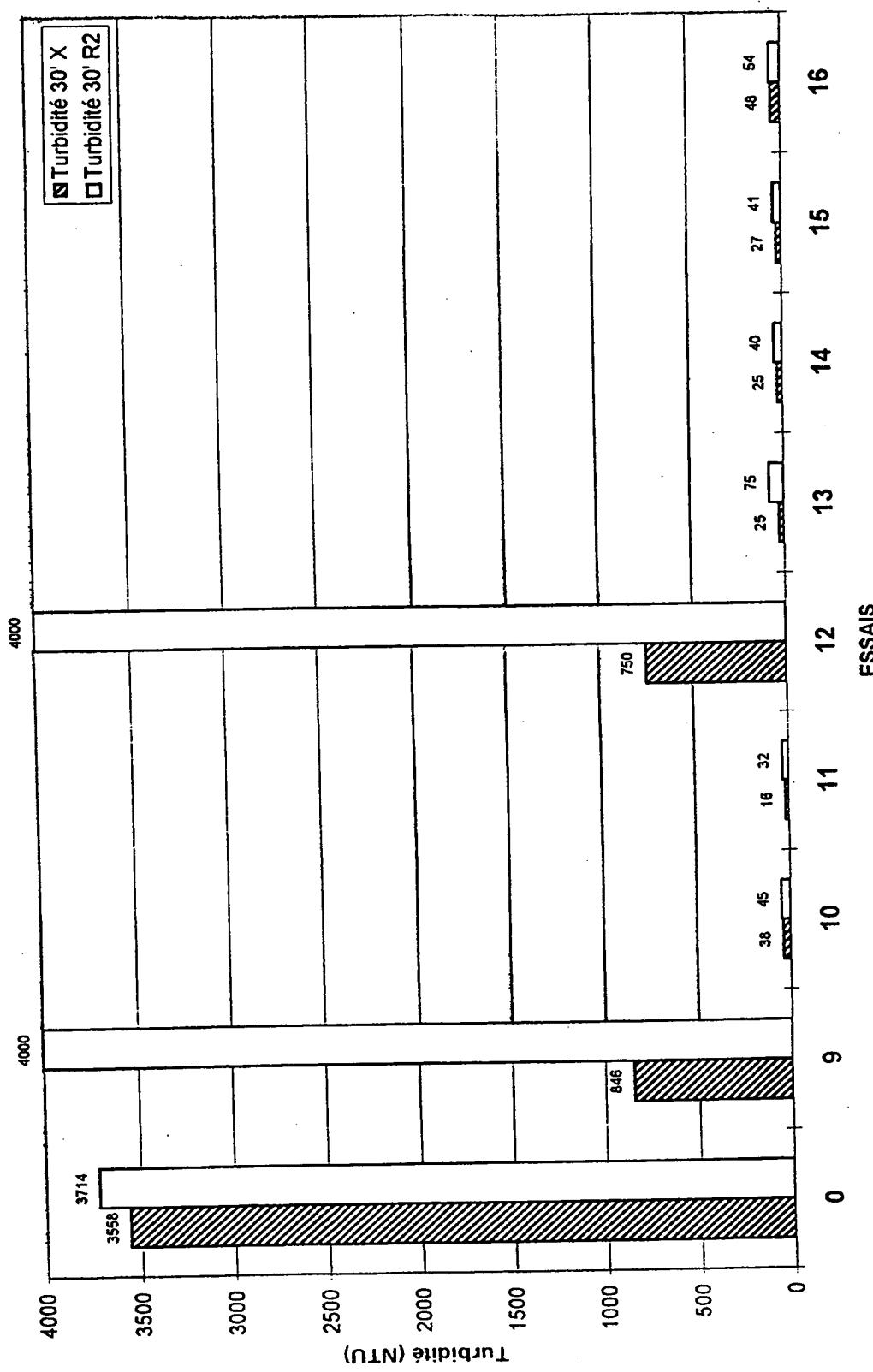


Figure 8 Turbidité des eaux blanches 30'=f(polymères + bentonite) Exemple 1



**Figure 9**

**Exemple 1**

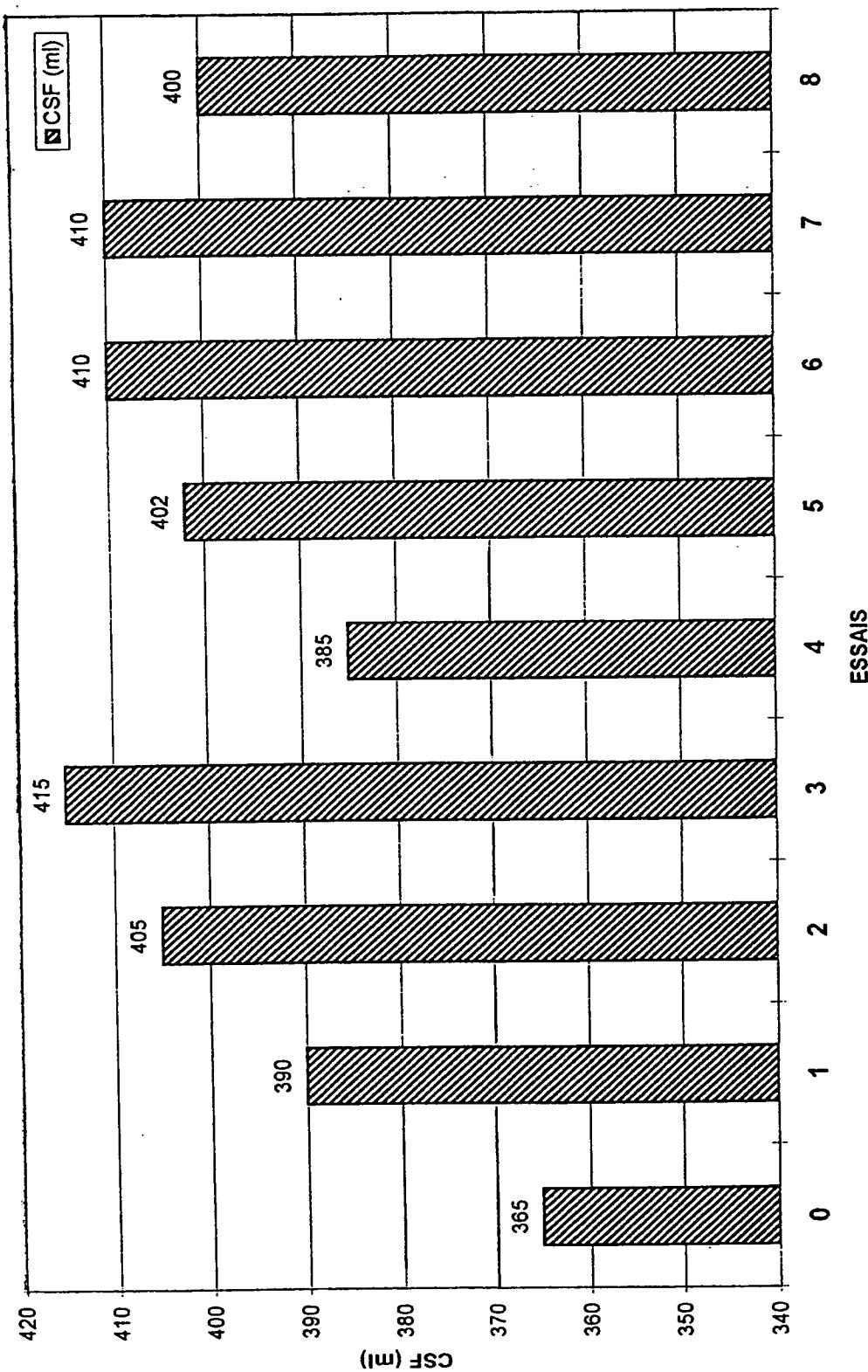
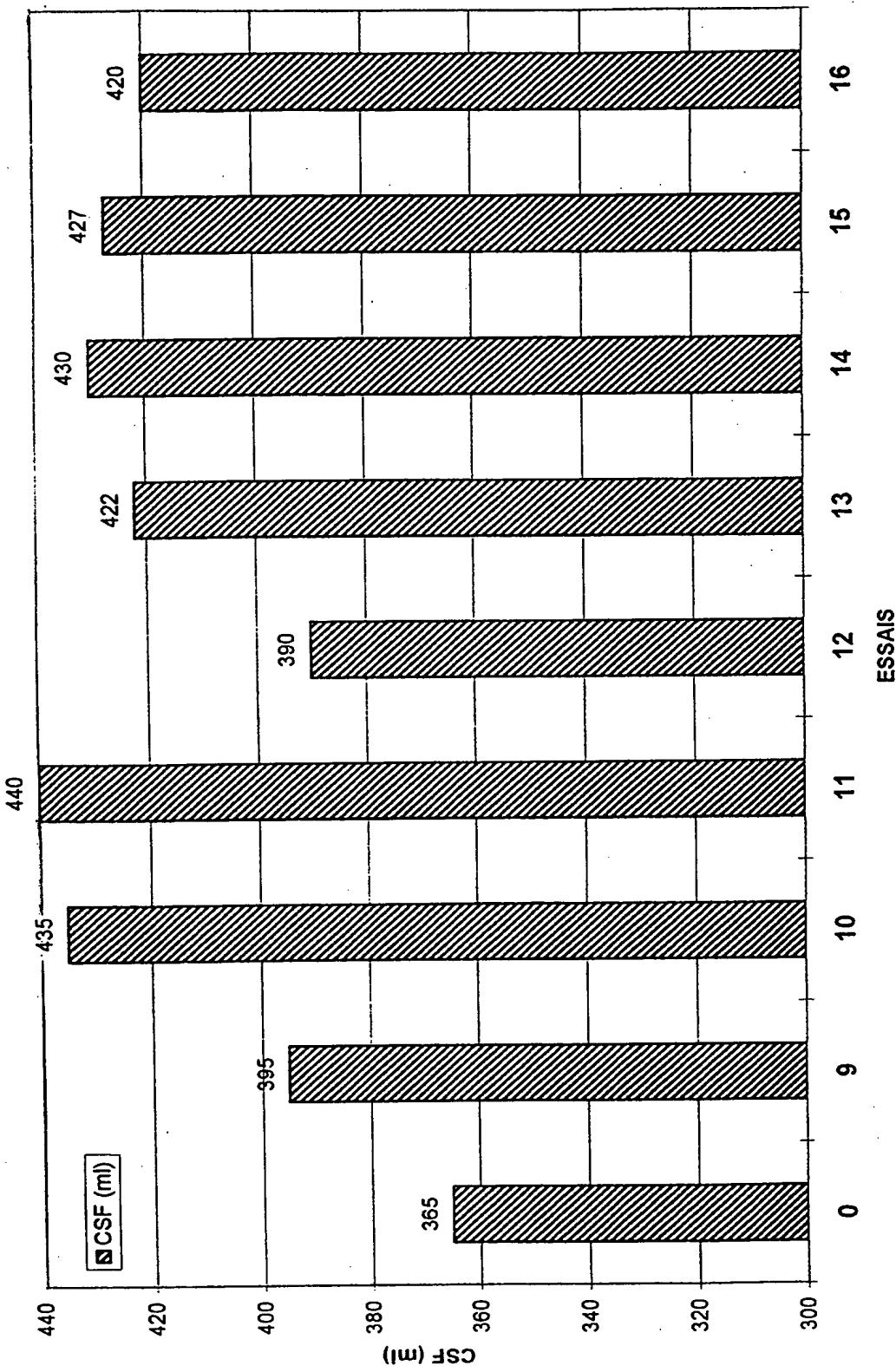


Figure 10      CSF (ml)=f(polymères + bentonite)

Exemple 1



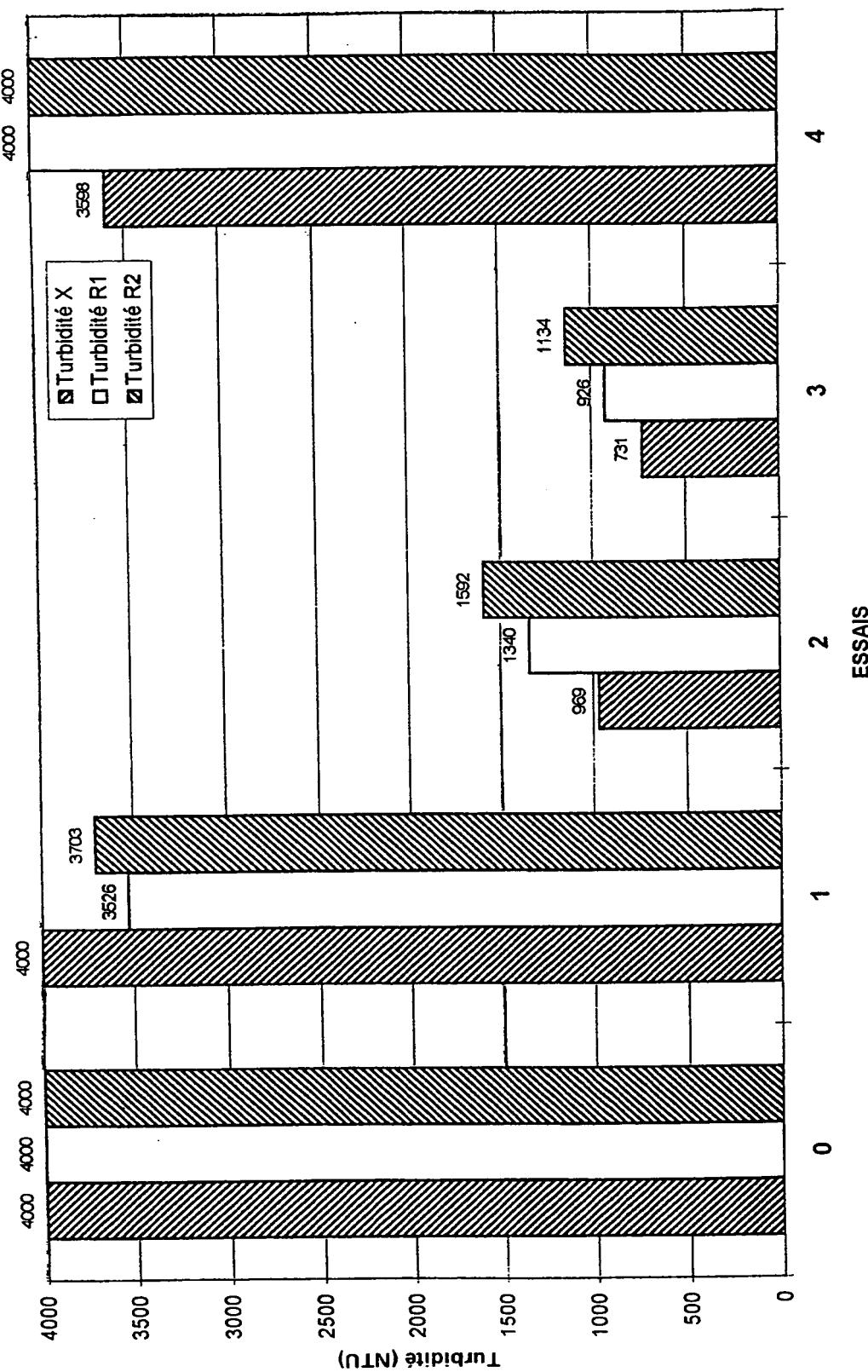
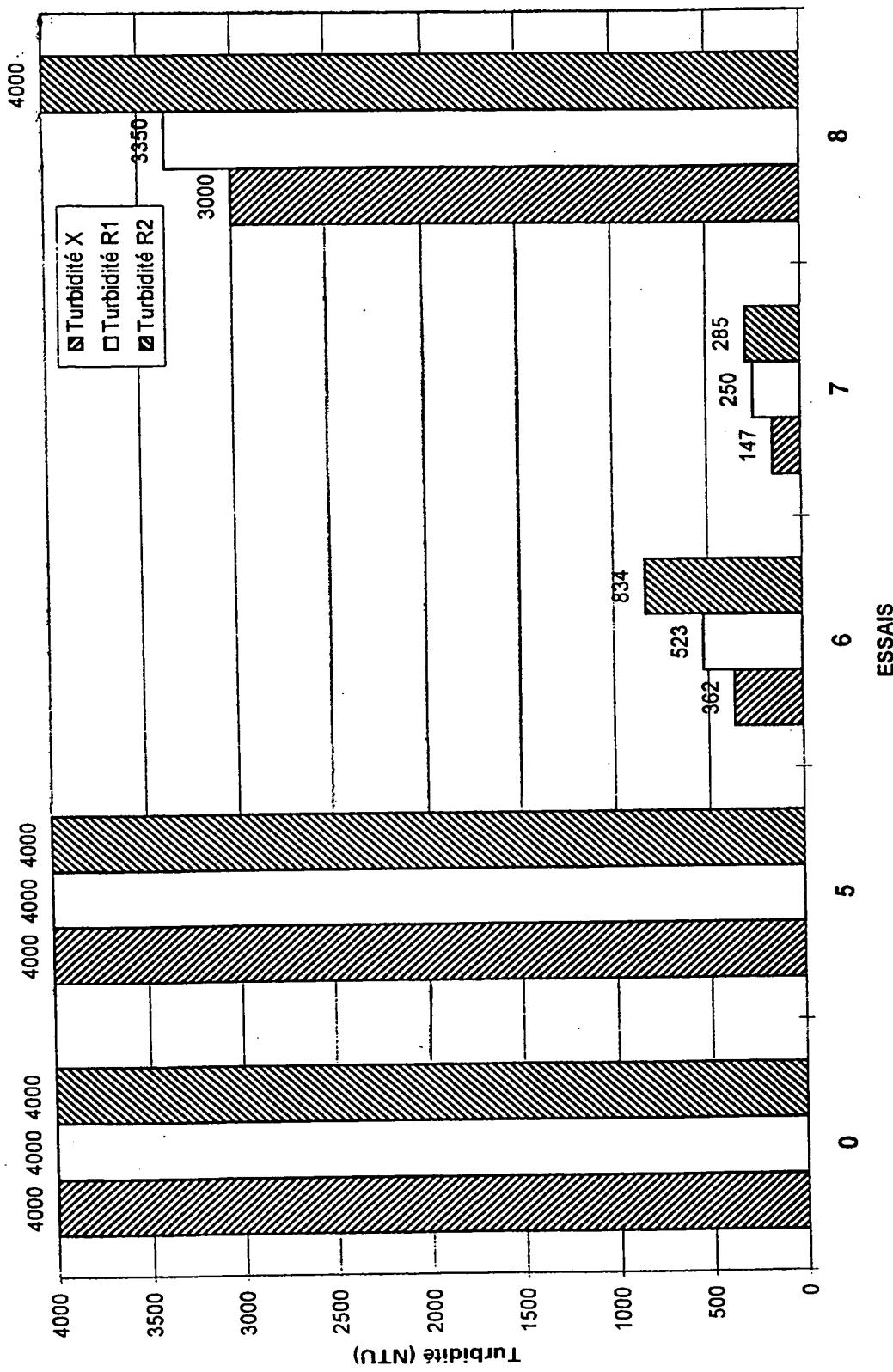
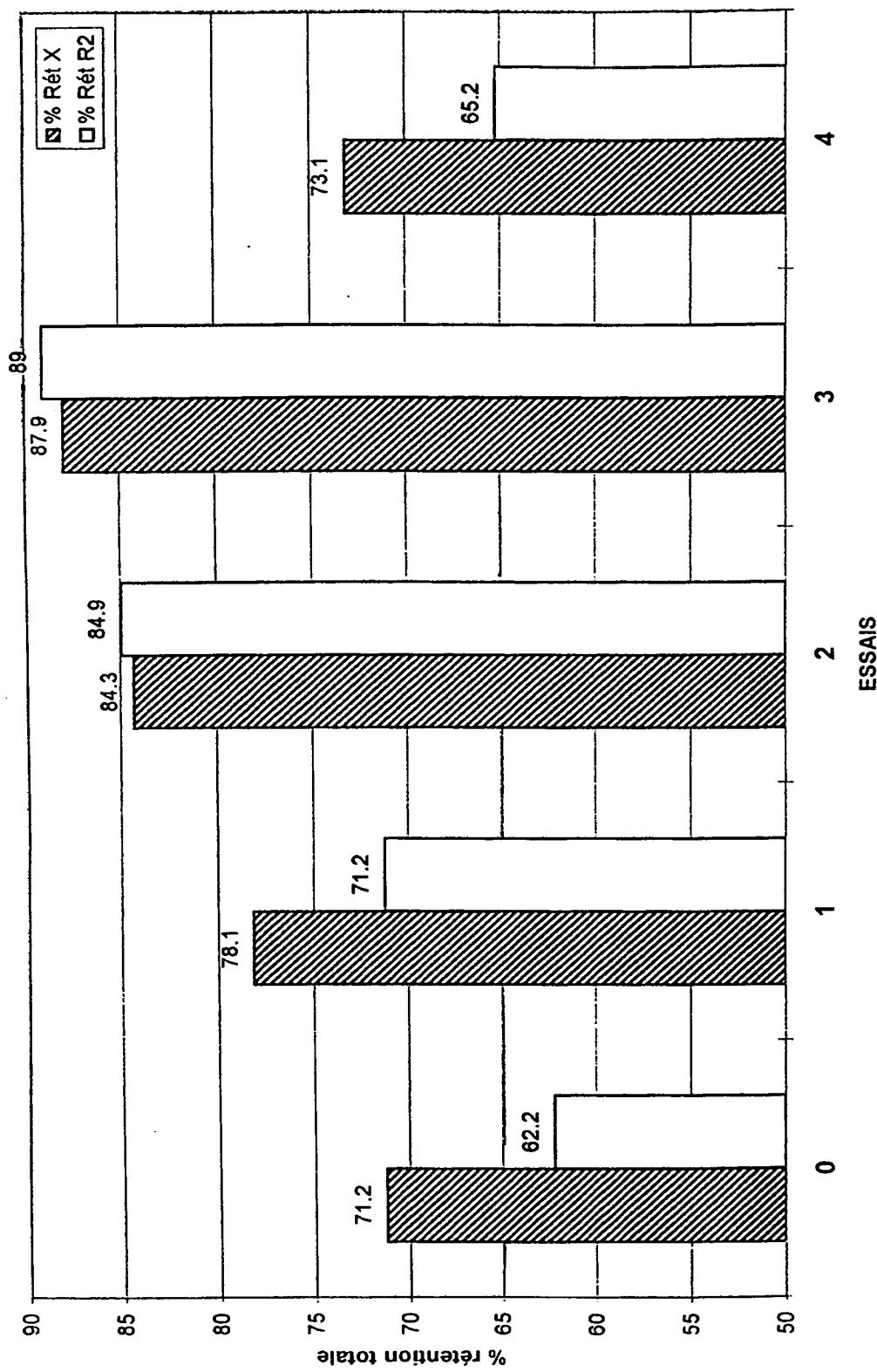
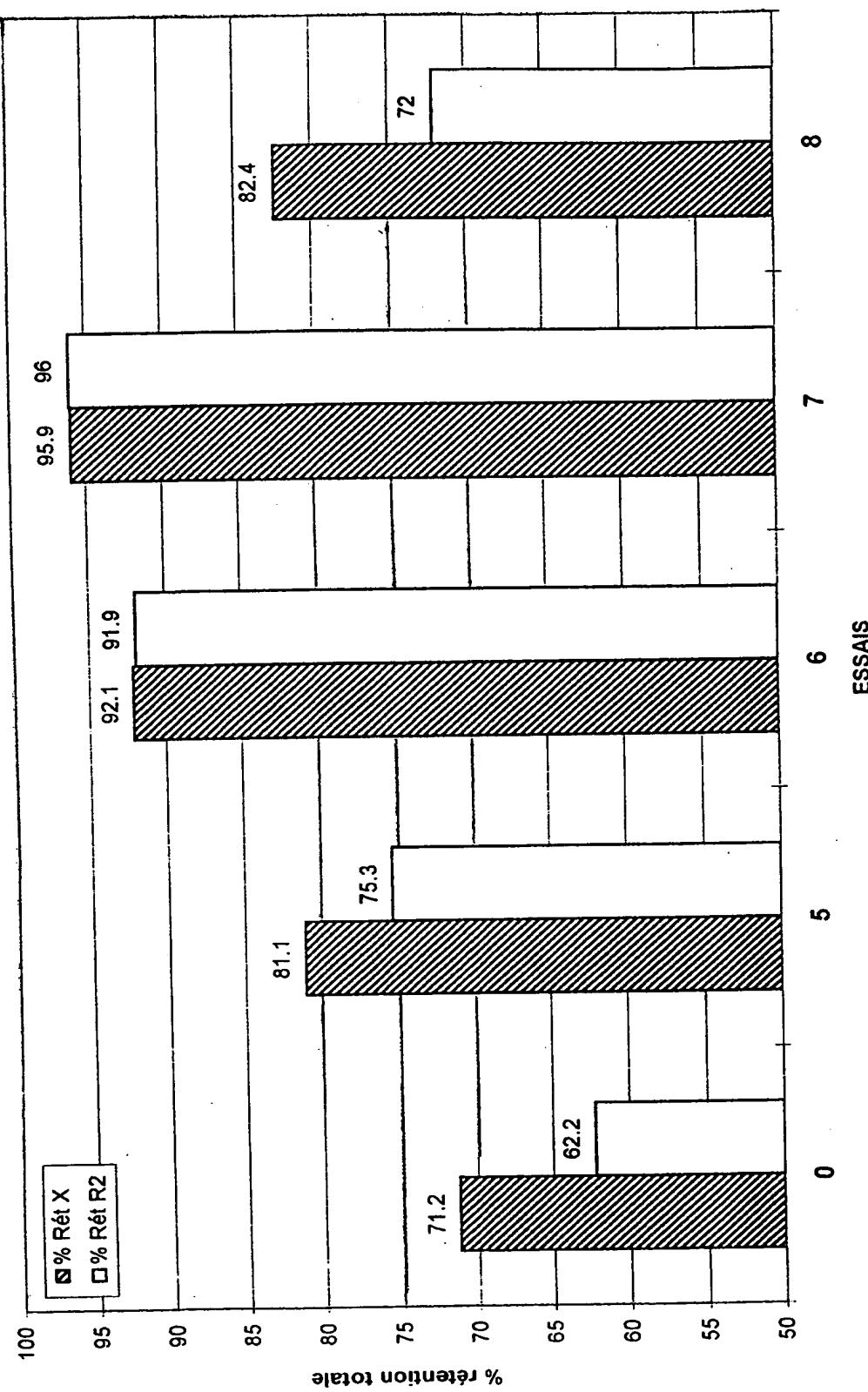
**Figure 11****Exemple 2**

Figure 12 Turbidité des eaux blanches=f(polymères + bentonite)  
Exemple 2



**Exemple 2****Figure 13 Rétention totale=f(polymères)**

**Exemple 2****Rétention totale=f(polymères + bentonite)****Figure 14**

**Figure 15**

Rétention de charges=f(polymères)

**Exemple 2**

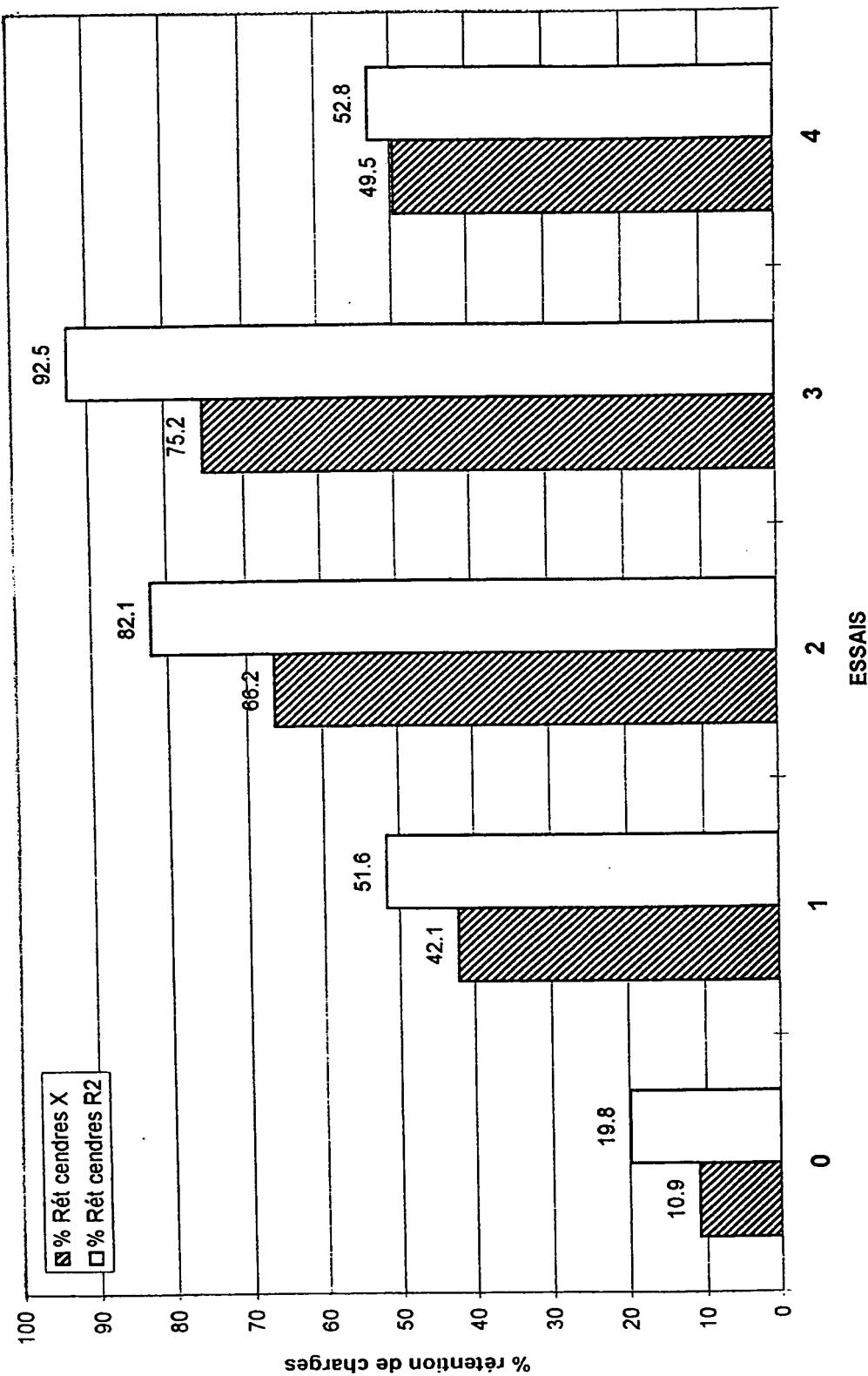
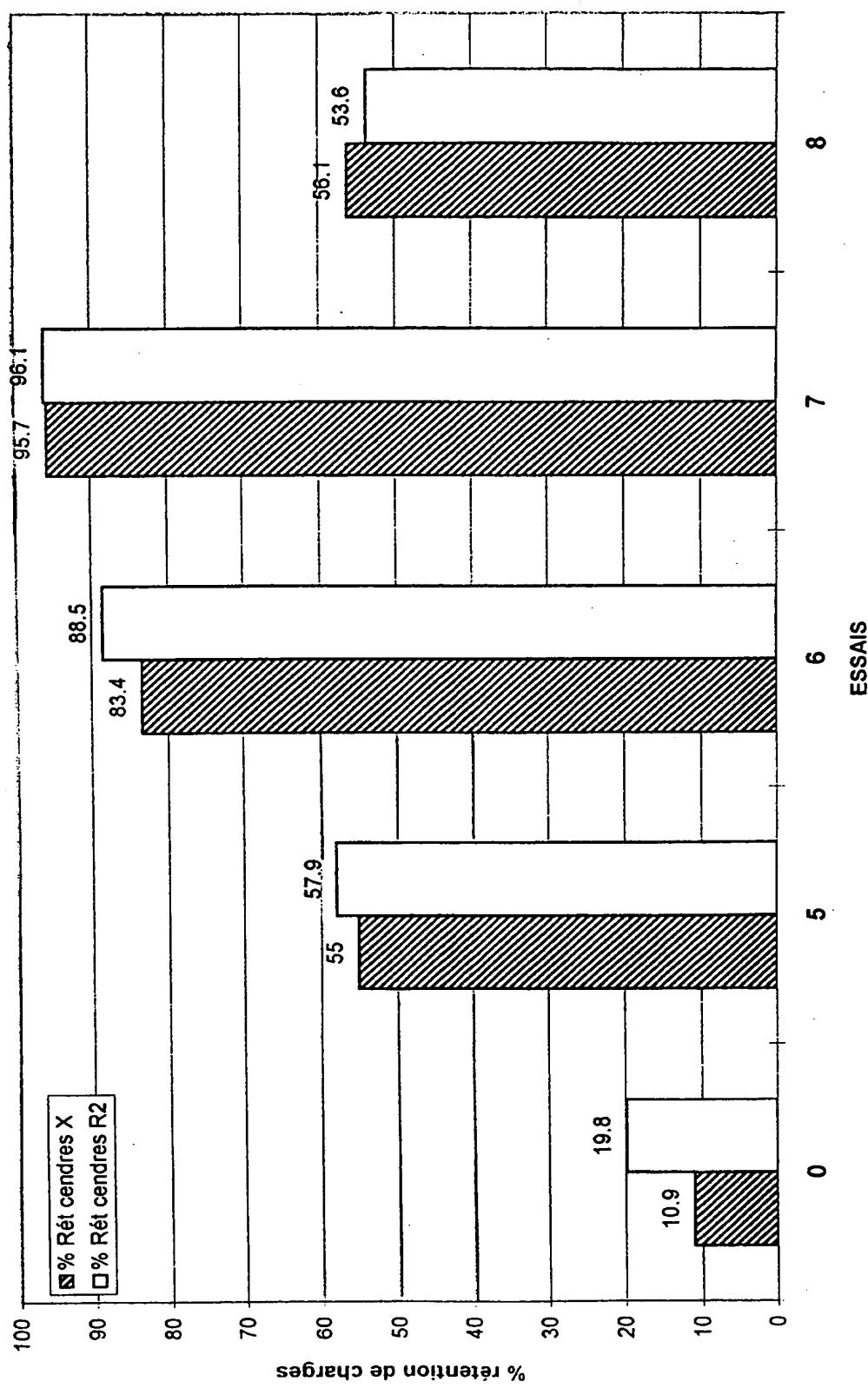


Figure 16      Rétention de charges=f(polymères + bentonite)  
Exemple 2



**Figure 17** Turbidité eaux blanches 30'=f(polymères)

**Exemple 2**

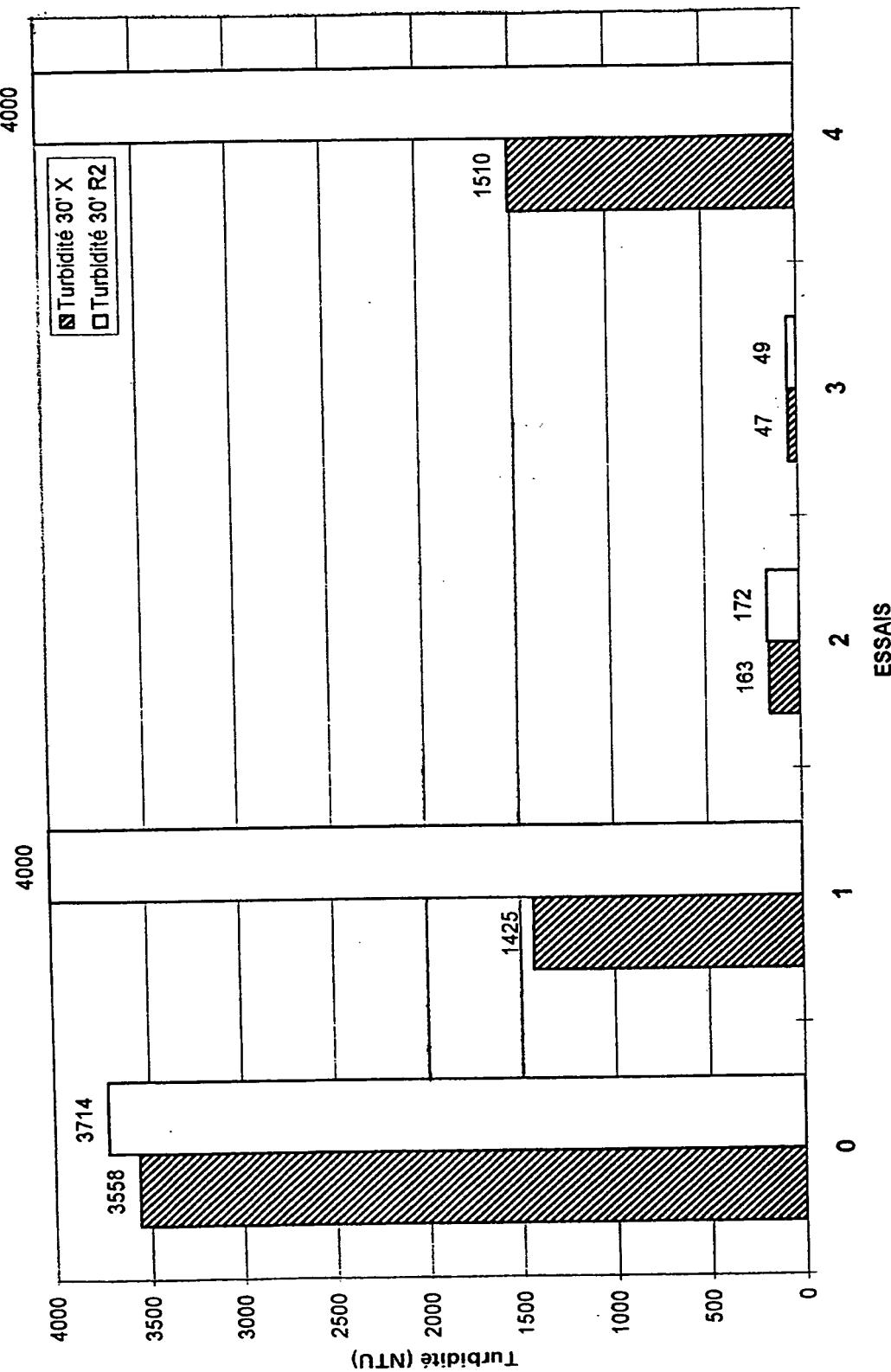


Figure 18 Turbidité des eaux blanches 30'=f(polymères + bentonite) Exemple 2

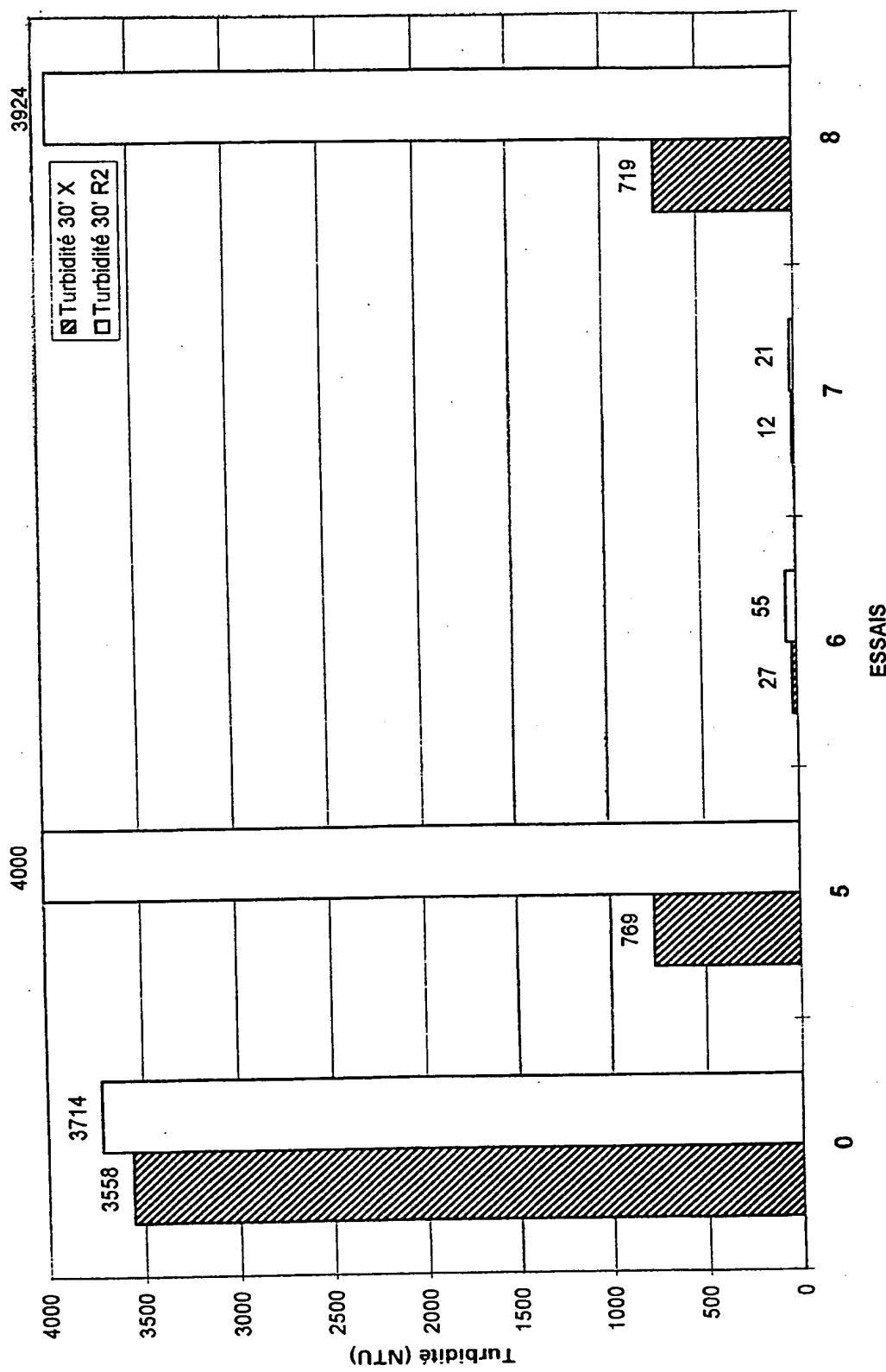
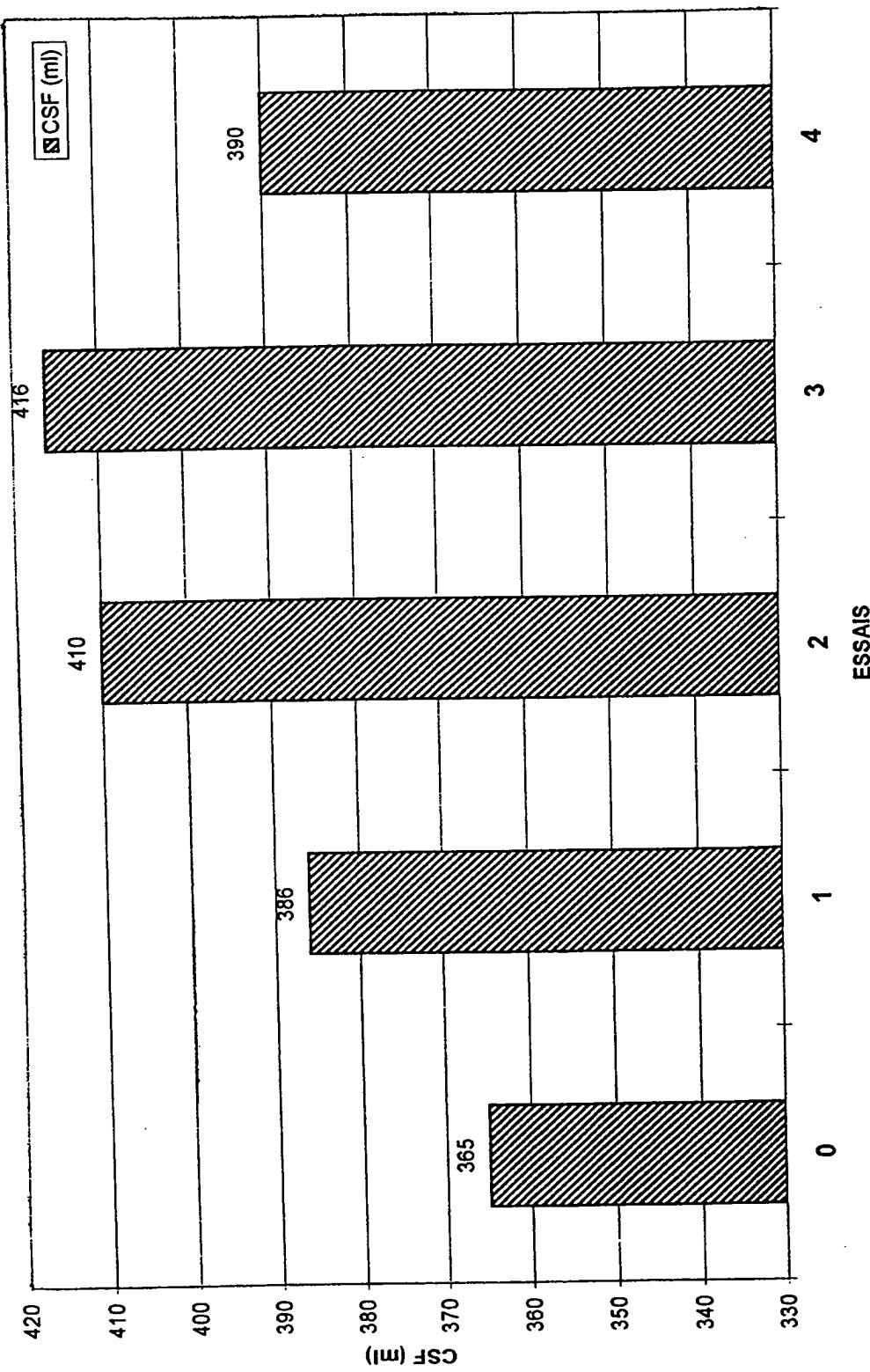
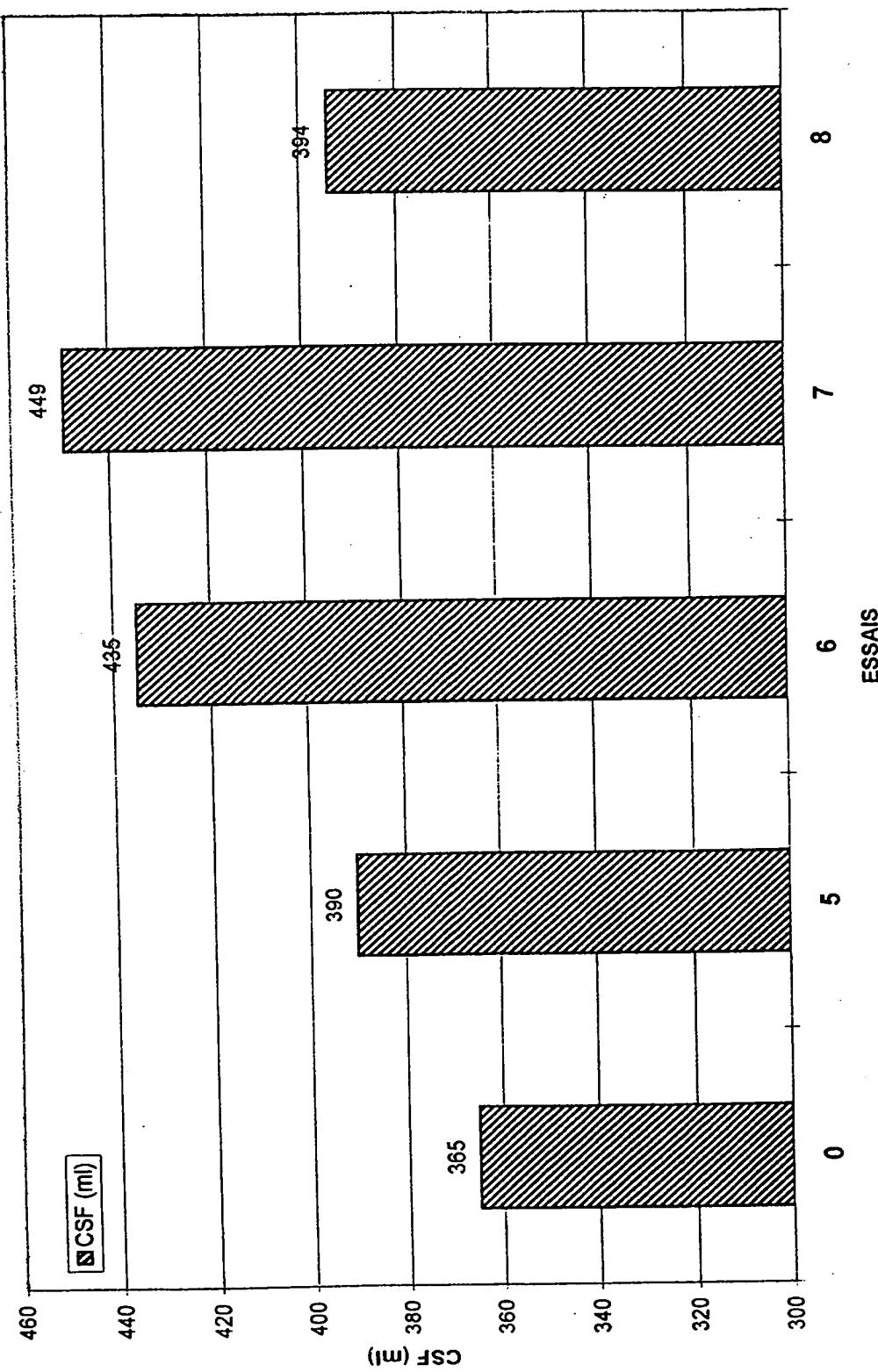


Figure 19  
CSF (ml)=f(polymères)

Exemple 2



**Figure 20**      **CSF (ml)=f(polymères + bentonite)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr Application No  
PCT/FR 99/01278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D21H23/76 D21H23/14 D21H21/10 //D21H17:37, D21H17:68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 188 721 A (ALLIED CORP) 30 July 1986 (1986-07-30)  the whole document ---	1,3,8, 12,14, 17,22,23
Y	US 5 514 249 A (CAULEY THOMAS A ET AL) 7 May 1996 (1996-05-07)  the whole document ---	1,3,8, 12,14, 17,22,23
A	WO 97 16598 A (S N F ; HUND RENE (FR); JEHN RENDU CHRISTIAN (FR)) 9 May 1997 (1997-05-09) cited in the application ---	1,11
A	EP 0 374 458 A (AMERICAN CYANAMID CO) 27 June 1990 (1990-06-27) cited in the application ---	14-17
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 1999

Date of mailing of the international search report

25/08/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
Application No  
PC1/FR 99/01278

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 574 335 A (SNF) 15 December 1993 (1993-12-15) cited in the application the whole document ---	
A	FR 2 589 145 A (SNF SA) 30 April 1987 (1987-04-30) cited in the application ---	
A	WO 93 13266 A (VININGS IND INC) 8 July 1993 (1993-07-08) -----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Inte onal Application No

PCT/FR 99/01278

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0188721	A 30-07-1986	US 4617362 A		14-10-1986
		BR 8506353 A		02-09-1986
		CA 1242050 A		13-09-1988
		JP 61162508 A		23-07-1986
US 5514249	A 07-05-1996	AT 165407 T		15-05-1998
		AU 696483 B		10-09-1998
		AU 7079194 A		06-02-1995
		BR 9407000 A		03-09-1996
		CA 2166696 A		19-01-1995
		DE 69409808 D		28-05-1998
		DE 69409808 T		13-08-1998
		EP 0707673 A		24-04-1996
		ES 2115238 T		16-06-1998
		FI 960068 A		05-01-1996
		WO 9502088 A		19-01-1995
		JP 8512364 T		24-12-1996
		NO 960058 A		05-01-1996
		NZ 268058 A		24-10-1997
WO 9716598	A 09-05-1997	FR 2740482 A		30-04-1997
		AU 7498796 A		22-05-1997
		CA 2206143 A		09-05-1997
		EP 0800597 A		15-10-1997
		US 5902455 A		11-05-1999
EP 0374458	A 27-06-1990	AT 118224 T		15-02-1995
		AU 623717 B		21-05-1992
		AU 4688689 A		21-06-1990
		CA 2005680 A		19-06-1990
		CZ 8907165 A		14-05-1997
		DE 68921053 D		23-03-1995
		DE 68921053 T		01-06-1995
		ES 2067517 T		01-04-1995
		GR 3015203 T		31-05-1995
		JP 2219887 A		03-09-1990
		KR 138524 B		01-05-1998
		LT 1576 A,B		26-06-1995
		LT 1578 A,B		26-06-1995
		LV 11330 A		20-06-1996
		LV 11330 B		20-12-1996
		LV 10964 A		20-12-1995
		LV 10964 B		20-06-1996
		MX 18620 A		01-10-1993
		RU 2040528 C		25-07-1995
		RU 2026867 C		20-01-1995
		US 5882525 A		16-03-1999
		US 5919882 A		06-07-1999
EP 0574335	A 15-12-1993	FR 2692292 A		17-12-1993
		CA 2097127 A		12-12-1993
		DE 69302221 D		23-05-1996
		DE 69302221 T		10-10-1996
		US 5393381 A		28-02-1995
FR 2589145	A 30-04-1987	NONE		
WO 9313266	A 08-07-1993	US 5234548 A		10-08-1993

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.  
PCT/FR 99/01278

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9313266 A		AU 657391 B	09-03-1995
		AU 3321193 A	28-07-1993
		BR 9207015 A	05-12-1995
		CA 2117350 A	08-07-1993
		EP 0619850 A	19-10-1994
		FI 943161 A	01-07-1994
		JP 7506151 T	06-07-1995
		NO 942492 A	01-07-1994

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

De: Internationale No  
PCT/FR 99/01278

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 D21H23/76 D21H23/14 D21H21/10 //D21H17:37, D21H17:68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 D21H C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 188 721 A (ALLIED CORP) 30 juillet 1986 (1986-07-30)  le document en entier ----	1, 3, 8, 12, 14, 17, 22, 23
Y	US 5 514 249 A (CAULEY THOMAS A ET AL) 7 mai 1996 (1996-05-07)  le document en entier ----	1, 3, 8, 12, 14, 17, 22, 23
A	WO 97 16598 A (S N F ; HUND RENE (FR); JEHN RENDU CHRISTIAN (FR)) 9 mai 1997 (1997-05-09) cité dans la demande ----	1, 11
A	EP 0 374 458 A (AMERICAN CYANAMID CO) 27 juin 1990 (1990-06-27) cité dans la demande ----	14-17
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patendaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Songy, O

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der  
Document No  
PCT/FR 99/01278

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 574 335 A (SNF) 15 décembre 1993 (1993-12-15) cité dans la demande le document en entier ---	
A	FR 2 589 145 A (SNF SA) 30 avril 1987 (1987-04-30) cité dans la demande ---	
A	WO 93 13266 A (VININGS IND INC) 8 juillet 1993 (1993-07-08) -----	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Date Internationale No

PCT/FR 99/01278

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0188721 A	30-07-1986	US 4617362 A BR 8506353 A CA 1242050 A JP 61162508 A	14-10-1986 02-09-1986 13-09-1988 23-07-1986
US 5514249 A	07-05-1996	AT 165407 T AU 696483 B AU 7079194 A BR 9407000 A CA 2166696 A DE 69409808 D DE 69409808 T EP 0707673 A ES 2115238 T FI 960068 A WO 9502088 A JP 8512364 T NO 960058 A NZ 268058 A	15-05-1998 10-09-1998 06-02-1995 03-09-1996 19-01-1995 28-05-1998 13-08-1998 24-04-1996 16-06-1998 05-01-1996 19-01-1995 24-12-1996 05-01-1996 24-10-1997
WO 9716598 A	09-05-1997	FR 2740482 A AU 7498796 A CA 2206143 A EP 0800597 A US 5902455 A	30-04-1997 22-05-1997 09-05-1997 15-10-1997 11-05-1999
EP 0374458 A	27-06-1990	AT 118224 T AU 623717 B AU 4688689 A CA 2005680 A CZ 8907165 A DE 68921053 D DE 68921053 T ES 2067517 T GR 3015203 T JP 2219887 A KR 138524 B LT 1576 A, B LT 1578 A, B LV 11330 A LV 11330 B LV 10964 A LV 10964 B MX 18620 A RU 2040528 C RU 2026867 C US 5882525 A US 5919882 A	15-02-1995 21-05-1992 21-06-1990 19-06-1990 14-05-1997 23-03-1995 01-06-1995 01-04-1995 31-05-1995 03-09-1990 01-05-1998 26-06-1995 26-06-1995 20-06-1996 20-12-1996 20-12-1995 20-06-1996 01-10-1993 25-07-1995 20-01-1995 16-03-1999 06-07-1999
EP 0574335 A	15-12-1993	FR 2692292 A CA 2097127 A DE 69302221 D DE 69302221 T US 5393381 A	17-12-1993 12-12-1993 23-05-1996 10-10-1996 28-02-1995
FR 2589145 A	30-04-1987	AUCUN	
WO 9313266 A	08-07-1993	US 5234548 A	10-08-1993

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Date de la recherche internationale No

PCT/FR 99/01278

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9313266 A		AU 657391 B	09-03-1995
		AU 3321193 A	28-07-1993
		BR 9207015 A	05-12-1995
		CA 2117350 A	08-07-1993
		EP 0619850 A	19-10-1994
		FI 943161 A	01-07-1994
		JP 7506151 T	06-07-1995
		NO 942492 A	01-07-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**